ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, [illegible] RUM-[illegible], BORN-GÖTTINGEN, [illegible] HAGEN, [illegible] UTRECHT, [illegible] GÖTTINGEN, [illegible] FRUMKIN-[illegible] SCHMIDT-[illegible] HANTZSCH-[illegible] FREIBURG I. BR. [illegible] KALLMANN-[illegible] PRINGSHEIM-[illegible] DEBYE-[illegible] MOLES-[illegible] MARCK-[illegible] SCHOTTKY-[illegible] UPSALA, [illegible] TAYLOR-[illegible] BERLIN, [illegible] v. WARTENBERG-[illegible] WINTHER-KOPENHAGEN, WOLF-[illegible] UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · C. DRUCKER · F. SIMON

166. BAND, 3./4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

G. Becker und *W. A. Roth*, Über die Bildungswärme von Cadmiumoxyd, Cadmiumhydroxyd und Zinkoxyd. (Eingegangen am 18. 8. 33.)

G. Becker und *W. A. Roth*, Die Bildungswärmen von Niobpentoxyd und Tantalpentoxyd. (Eingegangen am 18. 8. 33.)

Maria Schunkert, Über die Auflösung von Metallen in Säuren. (Eingegangen am 18. 8. 33.)

H. Reichardt, Elektrokinetische Vorgänge in Kapillaren. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 8. 33.)

Martin Linhard und *Michael Stephan*, Über die Löslichkeit von organischen Verbindungen in flüssigem Ammoniak. II. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 8. 33.)

Fortsetzung s. Umschlagseite

Über die Kinetik der Umwandlung von Halogenalkylaminen in heterocyclische Verbindungen. V.

(Der Einfluss der Phenylgruppe auf Ringschluss und Sprengung.)

Von

H. Freundlich und G. Salomon.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Eingegangen am 30. 6. 33.)

Die Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins zu Styrolimin-Chlorhydrat in alkalischer Lösung wurde bei verschiedenen Temperaturen kinetisch verfolgt, ebenso die Gegenreaktion in salzsaurer Lösung. Die Phenylgruppe erhöht einerseits die Beweglichkeit des α-ständigen Halogenatoms um etwa das 1000 fache und erniedrigt andererseits die Ringfestigkeit des gebildeten Styrolimins stark.

In den vorangehenden Arbeiten[1]), die dies Gebiet betreffen, wurde unter anderem die Geschwindigkeit der Umwandlung der Halogenalkylamine in alkalischer Lösung in der homologen Reihe vom β-Halogenäthylamin bis zum ζ-Halogenhexylamin verfolgt, dann vor allem beim β-Bromäthylamin ausser dem in alkalischer Lösung sich vollziehenden Ringschluss die Aufspaltung des entstandenen Dimethylenimins zu β-Bromäthylamin in *HBr*-Lösung[2]). Ein Gleichgewicht zwischen Ring und Kette wurde in neutraler Lösung beobachtet; es schienen aber Bedenken gegenüber den gefundenen Werten zu bestehen. Sehr charakteristisch war das Verhalten der beiden eben erwähnten Reaktionen an einer Kohlenoberfläche[3]): Eine Verzögerung des Ringschlusses in alkalischer Lösung und eine Beschleunigung der Kettenbildung in der *HBr*-Lösung, was anscheinend im Einklang mit dem thermodynamisch zu Erwartenden stand, dass die Bildung des kapillaraktiveren Stoffes an der Kohlenoberfläche begünstigt würde. Es schien daher lohnend, auch in anderen Fällen die Kinetik des Ringschlusses wie der Kettenbildung im homogenen wie heterogenen System zu verfolgen, namentlich in der Hoffnung, dort vielleicht ein Beispiel eines sauberen Gleichgewichtes zu finden.

---

[1]) Freundlich und Krestovnikoff, Z. physikal. Ch. **76**, 79. 1911. Freundlich und Frl. M. B. Richards, Z. physikal. Ch. **79**, 681. 1912. Freundlich und W. Neumann, Z. physikal. Ch. **87**, 69. 1914. Freundlich und Kroepelin, Z. physikal. Ch. **122**, 39. 1926. [2]) Siehe Freundlich und W. Neumann, sowie Freundlich und Kroepelin, loc. cit., unter 1. [3]) Freundlich und Julius-burger, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 321. 1930.

Wir haben deswegen die Reaktionen der phenylsubstituierten Halogenäthylamine näher untersucht, und zwar namentlich den Ringschluss des β-Phenyl-β-chloräthylamins zu Styrolimin in alkalischer Lösung und die Aufspaltung des Imins zum erstgenannten Stoff in HCl-Lösung

$$(C_6H_5)CHCl \cdot CH_2NH_2 \underset{HCl}{\overset{NaOH}{\rightleftarrows}} \begin{matrix} C_6H_5 \\ HC \\ | \\ C \\ H_2 \end{matrix} \!\!> NH \cdot HCl.$$

Wenn auch die Ergebnisse merklich anders waren, als man erwartet hatte, so sind sie doch in verschiedener Hinsicht bemerkenswert. Die nachfolgende Abhandlung betrifft die Untersuchung der Reaktionen in homogener Lösung. In einer darauffolgenden wird das Verhalten an einer Kohleoberfläche beschrieben.

I. Präparativer Teil.

Das β-Phenyl-β-chloräthylamin (abgekürzt: *PhCl*) ist von Wolfheim[1]) näher untersucht worden. Zur Darstellung des Stoffes ist nach seinen Erfahrungen nur ein Weg brauchbar: Die Einwirkung von konzentrierter HCl auf das Oxyamin $C_6H_5 \cdot CH(OH)CH_2NH_2$; letzteres gewann er durch Reduktion des Mandelsäurenitrils $C_6H_5CH(OH)CN$ mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung. Das Verfahren ist zeitraubend, und nur wenn man hinreichend fein verteiltes Amalgam verwendet, gelingt es Ausbeuten zu erzielen, wie sie Wolfheim angibt. Grössere Mengen des Oxyamins konnten wir bequemer nach einer neueren Methode von Kindler[2]) erhalten. Er oxydiert das Mandelsäurenitril mit Chromsäure in Eisessiglösung zu Benzoylcyanid C_6H_5COCN und hydriert dieses mit Wasserstoff bei 2 Atm. Überdruck an Palladiummohr, wobei er ein besonders geformtes Gefäss benutzt. Aus der eingeengten Eisessiglösung gewinnt man das Chlorhydrat des Oxyamins durch Einleiten von trockener HCl bei geringer Kühlung mit 80% Ausbeute. Den genauen Angaben der Originalarbeit mag nur hinzugefügt werden, dass wir erst erfolgreich hydrierten, als wir Elektrolytwasserstoff verwendeten; mit einem als analysenrein bezeichneten Bombenwasserstoff gelang dies nicht. Vielleicht sind die im Elektrolytwasserstoff vorhandenen Spuren von Sauerstoff notwendig, um den Katalysator von Spuren freier Blausäure zu entgiften.

Aus dem Oxyamin bereitet man das *PhCl* folgendermassen: In einem gut vorgekühlten Bombenrohr werden 10 g Chlorhydrat des Oxyamins mit 30 cm³ bei 0° gesättigter HCl versetzt und 6 Stunden lang auf 70° bis 80° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der teilweise erstarrte Rohrinhalt gemeinsam mit der Lösung ausgefroren und abgenutscht, der Rückstand auf der Nutsche mehrfach mit Äther ausgewaschen, in wenig siedendem Alkohol gelöst, heiss filtriert und in eiskalten trockenen Äther eingetropft. Man gewinnt eine farb- und geruchlose, fein kristalline

[1]) Wolfheim, Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, **1440**. **1914**; auch Technische Studien, Heft 2. Stalling 1913. [2]) Kindler und Peschke, Arch. Pharm. **269**, 581. 1931.

Fällung, mit dem Smp. 157° bis 160°. Aus der alkoholischen Lösung kann man natürlich noch stark verunreinigte Rückstände isolieren.

Das *β*-Phenyl-*β*-bromäthylamin (abgekürzt: *PhBr*) wird in der gleichen Weise gewonnen. Man muss jedoch berücksichtigen, dass es, wie später ausgeführt wird, im Gegensatz zum Chlorprodukt, auch als Salz in Wasser unbeständig ist; deshalb ist für eine hinreichende Sättigung an *HBr* zu sorgen.

Für die kinetischen Versuche muss man das Chlorhydrat des *PhCl* sorgfältig reinigen. Die Verunreinigungen bestehen wahrscheinlich aus stickstofffreien Zersetzungsprodukten, die in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind, wie Benzoesäure, Phenylessigsäure, Phenylacetaldehyd. Nur eine kleine Menge einer körnigen weissen, auch in Äther unlöslichen Masse (Metastyrol?) bleibt ungelöst zurück. Sowohl das Aminsalz wie die freie Aminbase neigen dazu, oxydiert zu werden, ein Vorgang, der beim Durchleiten von Luft durch die Lösung beschleunigt wird[1]). Dabei tritt ein charakteristischer, blütenartiger Geruch auf, der vielleicht der Phenylessigsäure — über deren Auftreten auch Wolfheim berichtet — in dieser Konzentration eigen ist[2]). Wie das Bromäthylamin-Bromhydrat wird auch das Chlorhydrat des *PhCl* auf Tontellern zersetzt[3]). Auch ein Filtrieren der Aminsalzlösung ist zu vermeiden, da, wie in einer später folgenden Arbeit ausgeführt wird, das Salz stark polar adsorbiert, also bei der Adsorption gespalten wird.

Beim Reinigen gingen wir daher folgendermassen vor: Man kristallisiert das Aminsalz aus mit Wasser gesättigtem Essigester, dann nochmals aus Essigester um und trocknet im Vakuum zwischen gehärteten Filtern. Der Smp. 162° bis 164° bietet in keiner Weise eine Gewähr für die Reinheit des Salzes; denn schwer vorauszusehende Einflüsse bewirken eine geringe Oberflächenzersetzung, wobei natürlich die Menge des ionisierten Chlors vermehrt wird. Das trockene, unter Luftausschluss und dunkel aufbewahrte Salz hingegen ist unbegrenzt haltbar. Die wässerige Lösung zeigt schon nach wenigen Tagen eine erhebliche Zunahme der Cl'-Ionenkonzentration. Der gesetzmässige Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Hydrolyse des Neutralsalzes wird an anderer Stelle erörtert. Für kinetische Messungen wurden nur frisch bereitete Lösungen, deren Titer mit der Einwaage hinreichend übereinstimmte, verwendet. Es sei hier schon erwähnt, dass sich die freie Aminbase sehr rasch in das Iminsalz umlagert, bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten, bei 0° in 2 Stunden. Versetzt man eine 0·1 norm. Aminsalzlösung mit äquivalenter Lauge, so entsteht augenblicklich eine weisse Emulsion; die freie Aminbase ist also in dieser Konzentration in Wasser nicht völlig löslich. Setzt man weitere zur Umlagerung genügende Menge Lauge hinzu, so verschwindet die Emulsion in dem Masse, in dem sich Imin bildet. In einer 0·01 norm. Lösung ist dieser Vorgang nicht mehr zu beobachten. Die Löslichkeitsgrenze des Amins liegt, wie etwas genauere Versuche ergaben, zwischen 0·01 und 0·02 Mol im Liter. Die freie

---

[1]) In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung steht die Angabe, dass die Phenyläthylamine mit einer *OH*-Gruppe in der Seitenkette im Organismus besonders leicht zu Phenylcarbonsäuren oxydiert werden. Siehe M. Guggenheim, Die biogenen Amine. 2. Aufl., 1924. [2]) Es ist bisweilen nützlich aus seinem Auftreten zu erkennen, dass das Amin bzw. sein Salz teilweise zersetzt sind. [3]) Siehe Freundlich und Kroepelin, loc. cit.

Base, aus dem Salz gewonnen, ist ein farbloses Öl von charakteristischem Geruch, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Petroläther, Ligroin.

Wie später näher erörtert, wird das *PhBr* auch in einer nichtalkalischen Lösung viel rascher zum Imin umgelagert als das *PhCl*, und zwar nicht nur in wässeriger, sondern auch in alkoholischer Lösung. Wir verzichteten daher auf eine weitgehende Reinigung und begnügten uns damit, das Salz aus heissem Essigester umzulösen.

Styrolimin rein darzustellen, erwies sich als überaus schwierig. Ausschütteln der alkalischen wässerigen Lösung mit Äther oder Ligroin führte nicht zum Ziel, ebensowenig eine Destillation im Vakuum oder eine Wasserdampfdestillation[1]). Es gelang auch nicht aus dem im Vakuum destillierten, in trockenem Ligroin aufgenommenen oder mit aller Vorsicht durch Ausschütteln mit Äther erhaltenen Imin durch Einleiten von trockenem *HCl*-Gas in der Kälte bei $-50°$ ein reines Imin-Chlorhydrat darzustellen. Bei dem letztgenannten Verfahren bildet sich stets eine erhebliche Menge *PhCl* zurück. Ein Ergebnis dieser Versuche war aber, dass das Imin offenbar sehr empfindlich gegen Alkali ist und durch OH'-Ionen polymerisiert und zersetzt wird. Nur die frisch dargestellte monomere Iminbase ist in Wasser leicht löslich und zeigt die ihr eigentümliche hohe Reaktionsfähigkeit. Wird die Base auch nur kurze Zeit in alkalischer Lösung erwärmt, so verringert sich ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Halogenwasserstoff erheblich; das Halogenäthylamin bildet sich dann in saurer Lösung langsamer.

Bei den kinetischen Versuchen verzichteten wir daher darauf, das Imin in reiner Form zu isolieren. Es wurde einfach durch Umlagerung des *PhCl* in schwach alkalischer Lösung gewonnen, und man leitete die Gegenreaktion dann durch Zusatz überschüssiger Salzsäure ein.

II. Kinetische Messungen.

1. Die Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins in Styrolimin-Chlorhydrat.

Wie bei früheren Arbeiten wurde der Verlauf der Reaktion an der Zunahme der Cl'-Ionenkonzentration nach Volhard gemessen. Zur Titration dienten Mikrobüretten; die Konzentration der Silbernitratlösung wurde zwischen 0·1 und 0·02 norm. derart variiert, dass der Titrationsfehler von zweiter Ordnung gegenüber den Zeit- und Temperaturfehlern war. Wir überzeugten uns davon, dass weder der zugesetzte Äther noch das Eisensalz die Beständigkeit des Aminsalzes beeinflusste.

---

[1]) Bei dem auf diesem Wege gewonnenen Styrolimin hat Wolfheim keinen Verbrauch von Brom nachweisen können. Styroliminlösungen dagegen, wie wir sie zu dem kinetischen Versuche verwendeten, verbrauchten Brom; sie enthielten also ungesättigte Verbindungen. So verbrauchten $0·5 \text{ g} = 2·5 \cdot 10^{-3}$ Mol Aminsalz gleich nach der Umwandlung in alkalischer Lösung und Ansäuern mit Essigsäure $1·7 \cdot 10^{-3}$ Mol Brom; auf Doppelbindungen berechnet $0·85 \cdot 10^{-3}$ Mol; d. h. ein Drittel der ursprünglich vorhandenen Iminmenge reagiert als ungesättigte Verbindung. Ob und wie lange sich diese Eigenschaft hält, ist ungewiss. Jedenfalls scheint es uns für das Styrolimin nicht so festzustehen wie für das Dimethylenimin, dass es wirklich nur aus einem gesättigten, zum Ring geschlossenen Imin besteht.

Bei den Versuchen bei 0° kühlten wir eine Aminsalzlösung von bekanntem Gehalt in fein gestossenem Eis ab und versetzten sie mit einer abgemessenen Menge Natronlauge. Von Zeit zu Zeit wurden Proben abpipettiert und die Umlagerung in verdünnter Salpetersäure zum Stillstand gebracht. Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn sich die ursprüngliche Cl'-Ionenkonzentration verdoppelt hat.

Der schnelle Verlauf der Cl'-Abspaltung bei höherer Temperatur erforderte ein anderes Messverfahren; wir verfuhren wie folgt: Je 2 cm^3 einer Aminsalzlösung von bekanntem Gehalt wurde mit überschüssiger Natronlauge von der gleichen Temperatur versetzt, auf Reagensgläser verteilt und nach bestimmter Zeit jedesmal ein Glas in eine Schale mit verdünnter Salpetersäure gekippt. Es gelang auf diese Weise, auch die Geschwindigkeitskonstante der in wenigen Minuten verlaufenden Reaktion zu bestimmen.

Wir überzeugten uns durch qualitative Versuche davon, dass tatsächlich das von Wolfheim beschriebene Styrolimin entsteht. Aus dem Wasserdampfdestillat liess sich einwandfrei das gut kristallisierte Pikrat und das leuchtend rote Kalium-Wismut-Jodidsalz gewinnen. In verdünnter Lösung ist das Styrolimin durch Fällungsreaktionen nicht nachweisbar. Dagegen konnten wir auf kinetischem Wege durch Einleiten der Gegenreaktion (abgekürzt: G.R.) seine Anwesenheit feststellen. Entstehen bei der Umwandlung neben dem Imin andere Reaktionsprodukte, so bleibt doch dieser Vorgang für unsere Messungen belanglos, da wir ja nur die erste Stufe der Ringbildung in Form der Halogenabspaltung kinetisch verfolgen.

Die Ergebnisse der Messungen finden sich in den nachfolgenden Tabellen; in ihnen bedeuten $(NaOH)_0$ die ursprünglich vorhandene $NaOH$-Konzentration, die mit wachsender HCl-Bildung abnimmt; $(PhCl)_a$ ist die molare Konzentration des Aminsalzes, wie sie der Hälfte der am Ende vorhandenen Cl'-Konzentration entspricht. Wir prüften stets, ob die eingewogene Menge wirklich mit der gemessenen Cl'-Konzentration übereinstimmte. t ist die Reaktionszeit in Minuten, $(a+x)$ die gemessene molare Cl'-Konzentration, aus der sich $(a-x)$ ergibt.

Die Tabellen 1 bis 4, die als Beispiel aus einer grösseren Anzahl gewählt sind[1]), lehren, dass die Reaktion, wie die anderen Reaktionen dieser Art, streng nach der ersten Ordnung verläuft, unabhängig von der Anfangskonzentration an $PhCl$ und vom $NaOH$-Überschuss, und dass die Temperaturabhängigkeit, die der Arrheniusschen Formel $\ln k = -\frac{A}{T} + B$ gehorcht, gross ist; der Temperaturkoeffizient für 10° beträgt zwischen 0° und 11° 3·7. Die Konstante A der Arrheniusschen Gleichung entspricht einer Aktivierungswärme $Q = 20$ kcal.

---

[1]) Alle von uns durchgeführten Messungen sowie weitere experimentelle Einzelheiten sind a. a. O. veröffentlicht; siehe Diss. von G. Salomon, Technische Hochschule, Berlin 1933.

Tabelle 1. Reaktionskinetik der Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins bei t = 0°. $(PhCl)_a = 0{\cdot}0245$; $(NaOH)_0 = 0{\cdot}0500$.

t (in Min.)	$a+x$	$a-x$	k_R
0	0·0246	0·0246	—
5·65	0·0268	0·0224	0·016
12·30	0·0296	0·0196	0·018
27·50	0·0336	0·0156	0·016
44·90	0·0394	0·0098	0·020
69·65	0·0436	0·0056	0·021
104	0·0458	0·0034	0·019
130	0·0464	0·0028	0·018
∞	0·0492	—	—
			0·018

Tabelle 2. Reaktionskinetik der Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins bei t = 20·5°. $(PhCl)_a = 0{\cdot}042$; $(NaOH)_0 = 0{\cdot}100$.

t (in Min.)	$a+x$	$a-x$	k_R
0	0·042	0·042	—
1·0	0·043	0·036	0·16
2·0	0·059	0·025	0·26
3·0	0·062	0·022	0·21
4·0	0·067	0·017	0·22
5·0	0·069	0·015	0·21
6·0	0·072	0·012	0·21
∞	0·084	—	—
			0·21

Tabelle 3. Unabhängigkeit der Konstante k_R von den Konzentrationsbedingungen. t = 0°.

$(PhCl)_a$	$(NaOH)_0$	k_R
0·0245	0·500	0·019
0·0245	0·050	0·018
0·0980	0·500	0·018

Tabelle 4. Gültigkeit der Arrheniusschen Formel für die Temperaturabhängigkeit der Konstante k_R. $A = 10078 \pm 500$; $B = 32{\cdot}869$.

t	*T*	k_R (beob.)	k_R (berechn.)
0	273·0	0·018	(0·018)
11	284·0	0·082	0·073
20·5	293·5	0·21	0·23
24·6	297·6	0·42	0·37
37·0	310·0	1·2	1·4

Man hat jedenfalls wieder einen grossen Wert der Temperaturabhängigkeit wie stets bei diesen Ringschlüssen und wie meist bei den wirklich monomolekularen Reaktionen[1]).

Es sei hier schon darauf hingewiesen, in wie auffallendem Masse die Geschwindigkeit des Ringschlusses oder richtiger der Halogenabspaltung durch die Einführung der Phenylgruppe erhöht wird. Wir haben beim *PhCl* bei 0° eine Konstante von 0·018 gegen eine von 0·00091 beim Bromäthylamin[2]). Da nun meist das Bromderivat 70mal rascher reagiert als das Chlorderivat[3]), hätte man beim Chlor-

[1]) Siehe v. Halban, Z. physikal. Ch. **67**, 129. 1909. [2]) Siehe Freundlich und Kroepelin, loc. cit. [3]) Siehe Freundlich und Bartels, Z. physikal. Ch. **101**, 177. 1922.

äthylamin eine Konstante von etwa 0·000013 zu erwarten: Das phenylsubstituierte Chloräthylamin reagiert also etwa 1000 mal rascher als das Chloräthylamin.

2. Die Umwandlung von Styrolimin-Chlorhydrat in β-Phenyl-β-chloräthylamin.

Es wurde schon erwähnt, dass für diese Versuche das Styrolimin nicht isoliert wurde, sondern man erzeugte es aus dem Aminsalz durch Alkalischmachen der Lösung und brachte die Reaktion in Gang durch Zusatz eines Überschusses an HCl. Zunächst wollte es nicht gelingen, übereinstimmende Messungen zu erhalten. Die Ursache war, dass sich hier, wie bei den präparativen Versuchen, das frische Imin unter dem Einfluss der OH'-Ionen rasch verändert. Man kann dies verhindern, indem man tropfenweise Natronlauge der Aminsalzlösung zusetzt. Nach diesem Verfahren wurde das p_H der Lösung auf den Umschlagspunkt des Phenolphthaleins eingestellt und nur gegen γ-Dinitrophenol ($p_H = 4$) alkalisch gehalten. Eine abgemessene Menge einer derartigen Lösung, die neben Styrolimin die doppelte Menge Natriumchlorid enthielt, versetzte man mit überschüssiger Salzsäure. Der Verlauf der Ringsprengung wurde an der Abnahme der Cl'-Ionenkonzentration verfolgt. Gegenüber der aus der ursprünglichen Cl'-Ionenkonzentration berechneten Iminmenge wurde nur etwa 70 bis 80% umgewandelt. Man kann wohl annehmen, dass beim Eintropfen der 2 norm. Lauge die fehlenden 20 bis 30% des Imins auf andere Weise reagierten.

Wir berechneten die Geschwindigkeitskonstante nach der zweiten Ordnung und betrachteten als wahre Iminkonzentration die Konzentration der insgesamt verschwundenen Cl'-Ionen. Es bedeuten b die ursprünglich vorhandenen Cl'-Ionenkonzentration, c die an dem Cl'-Verbrauch gemessene Styroliminkonzentration, c' die auf Grund der Cl'-Titration der alkalischen Lösung bestimmte scheinbare Anfangskonzentration.

Mehrere Versuchsreihen lehrten, dass an einem bimolekularen Reaktionsverlauf nicht zu zweifeln ist. In Tabelle 5 ist ein Beispiel dieser Art angeführt.

Tabelle 5. Reaktionskinetik der Rückbildung von β-Phenyl-β-chloräthylamin aus Styrolimin und Salzsäure bei $t = 25°$.
$b = 0·512$; $c = 0·068$; $c' = 0·11$.

t (in Min.)	$b-y$	$c-y$	k_K
0	0·512	0·068	—
9	0·492	0·048	0·078
17	0·478	0·034	0·083
22	0·474	0·030	0·075
47	0·454	0·010	0·085
67	0·444	—	—
90	0·444	—	—
			0·080

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion war, wie bei der Bildung des Bromäthylamins aus Dimethylenimin-Bromhydrat, merklich kleiner als der des Ringschlusses, nämlich 1·8 für 10° (zwischen 25° und 35°), entsprechend einer Aktivierungswärme von 10 bis 11 kcal[1]).

Es schien nötig nachzuweisen, dass sich wirklich das Ausgangsprodukt zurückbildet und nicht etwa das isomere α-Phenyl-β-chloräthylamin entsteht. Um dies zu prüfen, liess man zunächst die Kettenbildung mit HCl-Lösung bei 21° einige Zeit vor sich gehen, kühlte dann eine abgemessene Menge der Lösung auf 0° ab und versetzte sie mit einem Überschuss an $NaOH$. Die Geschwindigkeit der so erneut hervorgerufenen Ringbildung ergab die erwartete Konstante von 0·018 (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6. Nachweis der Bildung von β-Phenyl-β-chloräthylamin auf reaktionskinetischem Wege. $t = 21·0°$.

$b = 0·370$. $c = 0·06$; $c' = 0·09$.

t (in Min.)	$Mol\,Cl'$	$b-y$	$c-y$	k_K
0	0·370	0·370	0·060	—
10	0·350	0·350	0·040	(0·1)
25	0·342	0·342	0·032	0·06
40	0·335	0·335	0·025	0·06
35	0·330	0·330	0·020	0·07

Nach 55 Minuten werden 10 cm³ auf 0° abgekühlt und mit 4 cm³ 1·0 norm. $NaOH$ versetzt.

		$a-x$	k_R bei 0°
0	0·236	0·028[2])	—
5	0·243	0·021	0·019
39	0·250	0·014	0·018
60	0·255	0·009	0·019
125	0·261	0·004	0·021
180	0·264	—	—
250	0·263	—	—
			0·019

Wir erwähnten wiederholt, dass sich das Styrolimin in alkalischer Lösung schnell verändert, und dass sich dies auch bei den kinetischen Versuchen äussert. Ein derartiger Versuch verlief folgendermassen: Es wurden bei 21° Konzentrationen verwendet ($b = 0·453$; $c = 0·061$; $c' = 0·09$), die unter den sonstigen Versuchsbedingungen der Tabelle 5 zu einer Konstanten 0·065 führten; dabei wurde eine Endkonzentration $b - y = 0·392$ erreicht. Hatte man jedoch die benutzte Iminlösung

[1]) Versuche, auch den Verlauf der Reaktion bei 10° und 0° zu messen, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Die G.R. begann mit einer Geschwindigkeit $k_K = 0·03$ für 10° und $k_K = 0·01$ für 0°, die Konstanten zeigten jedoch einen starken Gang, und die schliesslich umgesetzte Iminmenge betrug nur etwa 40 bis 50% der berechneten Anfangskonzentration. Anscheinend machen sich bei der längeren Dauer des Gesamtverlaufes die Nebenreaktionen in stärkerem Masse störend bemerkbar. [2]) Dieser Wert wurde aus dem Endwert berechnet.

vor dem Versuch 5 Minuten lang auf 60° erwärmt, so stellte sich derselbe Endzustand, aber langsamer ein; die Konstante betrug etwa 0·03. Nach diesen Erfahrungen und nach der im präparativen Teil erwähnten grossen Reaktionsfähigkeit des Styrolimins gegenüber *HCl* in der Kälte ist es wahrscheinlich, dass sich das Imin in statu nascendi noch schneller umzulagern vermag, als man aus den in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen folgern würde.

3. Das Verhalten des β-Phenyl-β-bromäthylamin-Bromhydrats in Lösung.

Wir bemerkten schon, dass sich dieser Stoff insofern überraschend verhält, als sich schon das Salz in neutraler Lösung rasch umwandelt[1]): in der Zeit, in der man es in Wasser löst, also in einigen Minuten, erweist sich bereits alles *Br* als ionisiert. Dies Verhalten wird jedoch verständlich, wenn man die Eigenschaften der Base eingehender prüft. Wie gleichfalls schon bemerkt wurde, spaltet das Bromderivat im allgemeinen etwa 70 mal schneller Halogen ab als das Chlorderivat. Da die mittlere Lebensdauer des *PhCl* bei 20° 4·8 Minuten beträgt, so folgt hieraus, dass die des *PhBr* nur einen Wert von 4 Sekunden hat. Dann sind die phenylsubstituierten Halogenalkylamine merklich schwächere Basen als die Halogenalkylamine. Man kann die Basenstärke des *PhBr* folgendermassen abschätzen: Das Bromäthylamin hat eine Basenstärke bei 20° von $3 \cdot 10^{-7}$ gegen $5{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ (bei 25°)

Tabelle 7[2]). Mittlere Lebensdauer τ und Basenstärke k_B von Halogenalkylaminen. $t = 25°$.

Halogenäthylamin	τ (in Sekunden)	k_B
β-Phenyl-β-bromäthylamin	~ 4	$\sim 6 \cdot 10^{-8}$
β-Phenyl-β-chloräthylamin	$2 \cdot 10^{2}$	$\sim 6 \cdot 10^{-8}$
β-Bromäthylamin	$1{\cdot}7 \cdot 10^{3}$	$3 \cdot 10^{-7}$
γ-Brompropylamin	$1{\cdot}2 \cdot 10^{5}$	$\sim 10^{-5}$
δ-Brombutylamin	~ 2	$\sim 10^{-4}$
ε-Bromamylamin	120	$3 \cdot 10^{-4}$
ζ-Bromhexylamin	$6 \cdot 10^{4}$	$\sim 3 \cdot 10^{-4}$

---

[1]) Das Salz wandelt sich übrigens auch in konzentriertem (95% igem) Alkohol rasch um; es erweist sich in 0·036 mol. Lösung bei 20° zu 59% umgesetzt. Dass es auch in wasserfreien Aceton- und Essigesterlösungen reagiert, könnte durch das bei der Titration vorhandene Wasser bewirkt werden. [2]) Die Basenstärke wurde in den Fällen, in denen sie nicht gemessen war, in der Weise abgeschätzt, dass man annahm, die Einführung des Halogens bedinge eine ebenso starke Abnahme der Basenstärke des Amins, wie sie eine Erhöhung der Säurestärke bei den Säuren bedingt. Gemessen wurde die Basenstärke des β-Bromäthylamins von Freundlich und Kroepelin (loc. cit., S. 161), die des ε-Chloramylamins von Freundlich und Krestovnikoff (loc. cit., S. 161).

beim Äthylamin; nimmt man an, dass die Einführung des Broms in das Phenyläthylamin eine ebenso starke Änderung bedingt, so sollte die Basenstärke des *PhBr* etwa $6 \cdot 10^{-8}$ sein, da die des Phenyläthylamins $6{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ beträgt. Vergleicht man nun, wie dies in Tabelle 7 geschieht, die mittlere Lebensdauer mit der Basenstärke, so sieht man, dass tatsächlich das *PhBr* eine Ausnahmestellung einnimmt: Es hat eine sehr kleine mittlere Lebensdauer bei einer kleinen Basenstärke. Beim *PhCl* ist die letztere ebenso klein, dafür die Lebensdauer erheblich grösser. Das δ-Brombutylamin hat zwar gleichfalls eine sehr geringe Lebensdauer, aber eine viel grössere Basenstärke. Es beruht also die Unbeständigkeit des Bromhydrats des *PhBr* darauf, dass es als Salz einer schwachen Base merklich hydrolysiert ist (etwa zu 0·8 %), und dass sich die so in deutlicher Menge vorhandene freie Base rasch umwandelt. Im Einklang mit der geringen Basenstärke ist auch das Chlorhydrat des *PhCl* nur wenig beständig: In wässeriger Lösung bei einer Konzentration 0·1 norm. nimmt die Cl'-Ionenkonzentration innerhalb 3 Tagen um 50 % zu[1]). Beim Bromhydrat des δ-Brombutylamins dürfte infolge der viel höheren Basenstärke und der dadurch weit geringeren Hydrolyse des Salzes trotz der kurzen Lebensdauer der Basen das Salz in wässeriger Lösung kaum unbeständig sein.

Es war zu erwarten, dass die G.R. in *HBr*-Lösung nur unvollkommen eintreten würde. Wir begnügten uns mit einem Versuch. Eine wässerige Lösung des *PhBr*-Bromhydrats wurde mit *HBr* versetzt und auf 37° erwärmt. Die Iminkonzentration betrug etwa 0·08 Mol im Liter, die Br'-Konzentration sank in 10 Minuten von 0·354 Mol im Liter auf 0·336. Es tritt also eine deutliche Rückbildung des *PhBr* ein, doch war auch nach längerer Zeit ein Fortschreiten der Reaktion nicht mehr zu beobachten. Man kann daher annehmen, dass lediglich das Gleichgewicht durch den Überschuss an Br'-Ion etwas zugunsten der Aminbildung verschoben wird[2]).

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Bei $t = 60°$ besitzt das *PhCl* eine Lebensdauer $\tau < 1''$. Trotzdem ist bei dieser Temperatur die Chlorhydratlösung des *PhCl* nach 1^h erst zur Hälfte zersetzt. Die Unbeständigkeit des *PhBr* ist demnach noch sehr viel grösser als aus dem Zusammentreffen von kleiner Basenstärke und geringer Lebensdauer folgt. [2]) Beim Eindampfen des Styrolimins mit *HBr* wird das *PhBr* zurückgebildet. Es gelingt dagegen nicht, auf diesem Wege das β-Phenyl-β-jodäthylamin darzustellen. Anscheinend ist die Lebensdauer des Jodabkömmlings so gering, dass es auch unter den für die Synthese denkbar günstigsten Bedingungen nicht entsteht.

III. Das Gleichgewicht Amin ⇄ Imin-Chlorhydrat.

Es war in einer früheren Arbeit an einigen Versuchen gezeigt worden, dass sich in neutraler Lösung beim β-Bromäthylamin ein Gleichgewicht einstellt, und zwar gemäss der Gleichung

$$K_{Br} = \frac{(\beta\text{-Bromäthylamin})}{(\text{Dimethylenimin})\,(Br'\text{-Ion})},$$

wenn auch hiergegen Bedenken vorzuliegen schienen[1]). Diese fussten namentlich darauf, dass die gefundene Konstante K_{Br} nicht mit dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_K}{k_R}$ übereinstimmte, wie man sie in alkalischer bzw. *HBr*-Lösung gemessen hatte. Aber es war unrichtig, hier eine Übereinstimmung überhaupt zu erwarten. Denn k_K und k_R sind Werte, wie sie an den vollständig verlaufenden Reaktionen gemessen worden waren. Man hätte an ihrer Stelle die für die Geschwindigkeit der Reaktion und G.R. in neutraler Lösung geltenden Konstanten einsetzen müssen. Es wird ja die Geschwindigkeit jedes Einzelvorganges durch die des Gegenvorganges beeinflusst, wobei der Umstand noch in Betracht kommt, dass die bei dem Ringschluss des Bromäthylamins entstehende *BrH* das Amin zum Teil ionisiert und der Reaktion entzieht[2]). Freilich bleibt noch als Bedenken bestehen, dass das Dimethylenimin sehr reaktionsfähig ist und auch unter den Bedingungen des Gleichgewichtes wahrscheinlich zum Teil in Nebenvorgängen verbraucht wird. Diese dürften die saubere Einstellung des Gleichgewichtes stören.

Das *PhCl* verhält sich dem β-Bromäthylamin durchaus ähnlich. Setzt man die Base aus dem Chlorhydrat mit der äquivalenten Menge Lauge in Freiheit, so beginnt sie sich mit einer Geschwindigkeit umzuwandeln, die zunächst der bei überschüssig vorhandener Lauge geltenden gleich ist. Aber sehr bald lässt die Geschwindigkeit nach

---

[1]) Freundlich und W. Neumann, loc. cit., S. 161. [2]) Dieser Einfluss der G.R. äussert sich auch in alkalischer Lösung in einer Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten gegen Ende der Reaktionen; er ist wahrnehmbar, sobald die Umlagerung nicht in zu verdünnter Lösung stattfindet, da ja die bimolekulare G.R. konzentrationsabhängig ist. Dies gilt sowohl von den Reaktionen β-Bromäthylamin ⇄ Dimethylenimin-Bromhydrat nach Erfahrungen von Freundlich und W. Neumann (loc. cit., S. 161) und Freundlich und Juliusburger (loc. cit., S. 161) wie von den Reaktionen β-Phenyl-β-chloräthylamin ⇄ Styrolimin-Chlorhydrat nach unseren eigenen Erfahrungen. Der umgekehrte Fall, der Einfluss der Aminumlagerung auf die Geschwindigkeitskonstante der G.R. konnte mit völliger Sicherheit bisher noch nicht beobachtet werden, da die G.R. so stark gestört ist.

und der Vorgang hört auf, wenn auch noch merkliche Mengen des Amins neben dem Imin vorhanden sind. Tabelle 8 zeigt den Verlauf des Vorganges.

Tabelle 8. Verlauf des Ringschlusses des β-Phenyl-β-chloräthylamins bei äquivalenter Konzentration von $NaOH$. $t = 0°$. $(PhCl)_a = (NaOH) = 0·025$.

t (in Min.)	$a+x$	$a-x$	t (in Min.)	$a+x$	$a-x$
0	0·025	0·025	74	0·036	0·014
8·30	0·029	0·021	173	0·038	0·012
20·90	0·032	0·018	244	0·040	0·010
43	0·035	0·015	400[1]	0·040	0·010

Die Konstante, die sich nach der Gleichung

$$K_{PhCl} = \frac{(\beta\text{-Phenyl-}\beta\text{-chloräthylamin})}{(\text{Styrolimin})\,(Cl'\text{-Ion})}$$

berechnet, beträgt 16·7.

Da die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit des Ringschlusses viel grösser ist als die der Kettenbildung, so sollte K_{PhCl} mit steigender Temperatur abnehmen. Dies ist in der Tat der Fall. Ein Versuch bei 24·6°, aber sonst gleicher Art, ergab ein $K = 4$.

Es dürfte jedoch nötig sein, das Gleichgewicht genauer und in seiner Abhängigkeit von anderen Stoffen zu untersuchen, ehe man diesen Zahlen endgültig vertrauen darf. So wurde ja im vorangehenden Abschnitt betont, dass das *PhCl* — und wohl auch das Styrolimin — schwache Basen sind und man demgemäss stark mit der Hydrolyse ihrer Salze rechnen muss. Man hat also darauf zu achten, dass dem hier betrachteten Gleichgewicht noch Hydrolysengleichgewichte vorgeschaltet sind[2]).

Hiermit hängen wohl auch Tatsachen zusammen, die beobachtet wurden, als man das Gleichgewicht von der anderen Seite zu erreichen suchte. Beim Dimethylenimin war dies glatt möglich gewesen, da man diesen Stoff hatte rein darstellen können. Beim Styrolimin war uns dies nicht gelungen. Wir haben aber Versuche mit $NaCl$-haltigen Styroliminlösungen angestellt, die durch Zusatz von Alkali zur Lö-

[1]) In langen Zeiten, mehreren Tagen, verdoppelt sich doch schliesslich die Cl'-Ionenkonzentration, wohl weil das unbeständige Styrolimin in Nebenreaktionen verbraucht, das Gleichgewicht also gestört ist. [2]) Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse, so lässt sich aus diesen beiden K_{PhCl}-Werten bei 0° und 24·6° eine Reaktionswärme von 9·3 kcal berechnen; dieser Wert stimmt — vielleicht zufällig — mit der Differenz der Aktivierungswärmen von 9 bis 10 kcal überein.

sung des Chlorhydrats des *PhCl* bereitet worden waren, und zwar bei verschiedenem p_H. Die Ergebnisse waren bemerkenswert. Versetzt man eine solche Iminlösung mit so viel *HCl*, dass sie gegen Phenolphthalein sauer, gegen γ-Dinitrophenol noch alkalisch reagierte, so zeigte sie unverändert den charakteristischen Geruch des Imins; erst wenn man soviel *HCl* zusetzte, dass die Lösung auch gegen γ-Dinitrophenol sauer reagierte, verschwand der Imingeruch allmählich, und die Lösung nahm den mehrfach erwähnten blütenartigen Geruch an, der für Zersetzungsprodukte des Amins kennzeichnend ist; der Geruch nahm an Stärke mit der Zeit zu.

Diesen qualitativen Beobachtungen entsprechen Versuche über den kinetischen Verlauf der Ringsprengung. Die G.R. beginnt erst bei einem $p_H < 4$. Erhöht man durch Zusatz von *NaCl* die Cl'-Ionenkonzentration, so bildet sich, solange das $p_H \geqq 4$ ist, das Amin nicht zurück. Bei hinreichend hohen Säuregehalten verläuft die Reaktion so, wie sie im Abschn. II, 2 geschildert wurde. Versetzt man jedoch mit einer geringeren Menge Säure, so verläuft der Vorgang nur solange mit messbarer Geschwindigkeit, bis $p_H = 4$ erreicht ist. Die so zum Stillstand gelangte Reaktion kommt von neuem in Gang, wenn man frische Säure zugibt (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9. Verlauf der Ringsprengung des Styrolimins bei kleinen p_H-Werten. t = 37°.

t (in Min.)	$b-y$	$c-y$
0	0·484	0·080
9	0·436	0·032
$p_H > 4$		
12	0·430	0·026
20	0·430	0·026
mit *HCl* versetzt, $p_H < 4$		
0	0·496	0·026
8	0·476	0·006
15	0·470	0·0

Nach diesen Erfahrungen dürfte es erforderlich sein, die Kinetik der G.R. in wässerigen Salzsäurelösungen in ihrer etwaigen Abhängigkeit von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration genauer zu untersuchen.

IV. Der Einfluss von Substituenten auf Ringschluss und Kettenbildung bei den Halogenalkylaminen.

Schon mehrfach wurde hervorgehoben, dass wir unmittelbar nur die Geschwindigkeit messen, mit der das Halogen von den Halogenalkylaminen abgespalten wird, nicht eigentlich die Geschwindigkeit,

mit der sich das zunächst entstehende Radikal zum Ring schliesst[1]. Es ist danach anzunehmen, dass die Festigkeit, mit der das Halogenatom an das C-Atom gebunden ist, für die Reaktionsgeschwindigkeit sehr massgebend sein wird. Diese Bindungsfestigkeit ist ihrerseits wieder von mehreren Umständen abhängig. So wird die Beweglichkeit des Halogenatoms stark erhöht, wenn eine Phenylgruppe am gleichen Kohlenstoff sitzt. Auf diese Tatsache hat v. BRAUN[2]) schon vor längerer Zeit hingewiesen und sie durch Beispiele aus der präparativen Chemie belegt[3]). Dann ist zweitens sekundär gebundenes Halogen überhaupt oft reaktionsfähiger als primär gebundenes. Andererseits darf man auch wohl sterische Einflüsse nicht vernachlässigen; denn damit sich die Beweglichkeit des Halogenatoms bemerkbar machen kann, müssen sich die reagierenden Gruppen der Halogenalkylamine, also Halogen und Amin, genügend nähern, und dafür wird es auf die Biegsamkeit der Kette ankommen, überhaupt auf die Bedingungen, unter denen sich die beiden Gruppen treffen können.

Es spricht nun manches dafür, dass der auffallende, die Reaktionsgeschwindigkeit so stark steigernde Einfluss der Phenylgruppe, namentlich auf jener Erhöhung der Beweglichkeit des Halogenatoms beruht, auf die v. BRAUN hingewiesen hat. Zu diesem Schluss kommt man, wenn man das Verhalten des β-Phenyl-β-chloräthylamins mit dem des α-Phenyl-β-chloräthylamins vergleicht. Das α-Phenyl-β-chloräthylamin wurde von GABRIEL[4]) dargestellt und beschrieben. Die in Freiheit gesetzte Aminbase verändert sich in überschüssiger Lauge innerhalb 24 Stunden bei Zimmertemperatur nicht merklich; bei 60° bis 70° wandelt sie sich in $^1/_2$ Stunde vollständig zum Styrolimin[5]) um. Aus diesen Angaben kann man angenähert den Wert der

[1]) Dies wird einem auch noch klar, wenn man bedenkt, dass die Ringschlussreaktion der Halogenalkylamine von dem allgemeineren Gesichtspunkt des Austrittes von Halogen aus einer inneren Wirkungssphäre in eine äussere angesehen werden kann. Diese Reaktionen ähneln tatsächlich stark Reaktionen bei WERNERschen Salzen — etwa der Umwandlung von Purpureochromsalzen in Roseochromsalze —, bei denen man gewohnt ist, nur einen derartigen Austritt in Betracht zu ziehen und man keinen darauffolgenden Ringschluss zu berücksichtigen braucht (siehe FREUNDLICH und BARTELS, loc. cit., S. 166). [2]) v. BRAUN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1350. 1910. [3]) Als Beispiel aus der neueren Literatur sei angeführt, dass das 1-Phenyl-1-chlor-2-aminopropan, $C_6H_5CHClCHNH_2CH_3$, das Halogen besonders locker gebunden enthält: es spaltet sich schon beim Umkristallisieren ab (HARTUNG und MÜNCH, J. Am. chem. Soc. **53**, 1875. 1931). [4]) GABRIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1866. 1914. [5]) Dass es sich wirklich um Styrolimin handelte, wird durch Analyse seines Pikrates bewiesen.

Konstante k_R abschätzen. Sie muss so gross sein, wie die des *PhCl* bei 11°, bei welcher Temperatur die Umwandlung dieses Stoffes auch innerhalb $^1/_2$ Stunde praktisch beendet war. Der Wert der gemessenen Konstante war 0·08 (siehe Tabelle 4). Nimmt man also den gleichen Wert für die Umwandlung des α-Phenyl-β-chloräthylamins bei 60° bis 70° an und einen Temperaturkoeffizienten von 4 für 10°, so ergibt sich für 25° eine Konstante von ungefähr 0·0003. In Tabelle 10 ist dieser Wert verglichen mit dem für *PhCl* und für das β-Chloräthylamin geltenden. Die beiden letzteren sind für 0° schon oben, S. 166, verglichen worden.

Tabelle 10. **Einfluss der Stellung des Substituenten auf die Konstante k_R des Ringschlusses.** t = 25°.

Chloralkylamin	Cyclisches Imin	k_R
$ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH$	0·0005
$ClCH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$	$CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH$	0·4
$ClCH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$	$CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH$	etwa 0·0003
$ClCH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$	$CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH$	0·002
$ClCH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$	$CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH$	0·015
$ClCH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot NH_2$	$CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot NH$	0·45
$ClCH(CH_3) \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$	$CH(CH_3) \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH$	0·02

Wie dort hervorgehoben, erhöht die Einführung der Phenylgruppe die Geschwindigkeit, mit der das Halogen austritt, um etwa das 1000fache, vorausgesetzt, dass beide am gleichen *C*-Atom sitzen; befindet sich dagegen die Phenylgruppe am benachbarten *C*-Atom, so ist der Einfluss jedenfalls gering[1]).

---

[1]) Die ω-ständige Phenylgruppe scheint auch nicht wesentlich von Einfluss zu sein. Es lagert sich das 1-Phenyl-1-amino-4-chlorbutan zum α-Phenyl-pyrrolidin

$$\underset{NH_2}{C_6H_5CH} \cdot (CH_2)_2CH_2Cl = C_6H_5\underset{\substack{HN \\ HCl}}{C} \cdot (CH_2)_2CH_2$$

unter plötzlicher Wärmeentwicklung um, wenn man das Amin mit Alkali in Freiheit gesetzt und als Öl abgeschieden hatte. Da sich das Pyrrolidin aus dem δ-Chlorbutylamin bei 25° gleichfalls rasch, innerhalb 15 Minuten, bildet, scheint ein merklicher Unterschied in den Geschwindigkeiten nicht vorhanden zu sein (Laforge, J. Am. chem. Soc. 50, 2476. 1928).

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, dass auch bei den Reaktionen der Chloralkyldämpfe mit Natriumdampf der Einfluss der Phenylgruppe, wenn sie am selben *C*-Atom sitzt, im gleichen Sinne sehr gross ist[1]). Das Verhältnis der wirksamen Stösse von Methylchlorid zu Benzylchlorid war 10^5 zu 1.

Einige Angaben aus der Literatur erlauben es, schon etwas zur Beantwortung der Frage beizutragen, welchen Einfluss die Einführung der Methylgruppe bei diesen Reaktionen ausübt. Einmal kann man aus Messungen von L. Smith und B. Platon[2]) die k_R-Konstante der beiden methylsubstituierten Chloralkylamine berechnen, die gleichfalls in Tabelle 10 verzeichnet sind. Dann haben Freundlich und Frl. Richards[3]) die Umwandlung des Hydrochlor-butallylmethylcarbinamins zu α, α'-Dimethyl-pyrrolidinchlorhydrat kinetisch verfolgt. Die hierbei gefundene Konstante findet sich gleichfalls in Tabelle 10, neben der des δ-Chlorbutylamins.

Aus diesen Erfahrungen darf man vielleicht einmal schliessen, dass es bei dem oben erwähnten Einfluss der Phenylgruppe wirklich auf diese selbst ankommt, nicht darauf, dass das *Cl*-Atom beim β-Phenyl-β-chloräthylamin sekundär gebunden ist, beim α-Phenyl-β-chloräthylamin dagegen primär. Denn käme es für die gesteigerte Beweglichkeit beim erstgenannten Stoff auf die sekundäre Bindung an, so sollte sich auch das β-Methyl-β-chloräthylamin mit seinem sekundär gebundenen *Cl*-Atom durch einen grösseren k_R-Wert auszeichnen, verglichen mit dem α-Methyl-β-chloräthylamin. Dies ist aber, wie Tabelle 10 lehrt, nicht der Fall.

Weitere einfache Folgerungen lassen sich aus diesen Ergebnissen nicht ziehen. Es sieht so aus, als ob die Methylgruppe in nicht sehr durchsichtiger Weise die kinetischen Bedingungen verändert. Denn bei den methylsubstituierten Abkömmlingen des Halogenäthylamins bedingt die Einführung der Methylgruppe eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, bei den methylsubstituierten Abkömmlingen des Halogenbutylamins dagegen eine Verringerung. Die Einführung der Methylgruppe in α- oder β-Stellung macht sich ferner bei den Halogenäthylaminen im entgegengesetzten Sinne bemerkbar als die der Phenylgruppe. Man möchte daraus schliessen, dass sich hier sterische Einflüsse geltend machen. Freilich ist es, wie in einer späteren Arbeit

[1]) v. Hartel, Meer und Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 139. 1932.
[2]) L. Smith und B. Platon, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3143. 1922.
[3]) Freundlich und Richards, loc. cit., S. 161.

noch näher ausgeführt werden soll, nicht unbedenklich, aus der Grösse der Geschwindigkeitskonstanten allein Schlüsse zu ziehen. Man muss die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen mitberücksichtigen und damit die Grössen A und B, die in der für die Temperaturabhängigkeit geltenden Gleichung von ARRHENIUS

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B$$

vorkommen. Zur Zeit fehlen noch die Zahlenangaben, die diesen Vergleich erlauben.

Die Phenylgruppe verringert nicht nur die Festigkeit der $C-Cl$-Bindung, sondern auch die der C_6H_5-CN-Bindung des gebildeten Styrolimins. Es beträgt ja die Konstante k_K der Geschwindigkeit der Kettenbildung bei der Wechselwirkung des Dimethylenimins mit HBr bei 25° 0·003, gegen 0·08 für die gleiche Konstante unter denselben Konzentrationsbedingungen bei der Wechselwirkung des Styrolimins mit HCl. Da die Ringsprengung mit HBr voraussichtlich noch rascher verläuft als die mit HCl, so ist der Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten wahrscheinlich noch grösser, wenn man den k_K-Wert bei der Wechselwirkung des Dimethylenimins mit HCl zum Vergleich heranziehen könnte, wie dies richtiger wäre.

Zusammenfassung.

1. Es wurde nachgewiesen, dass der Ringschluss des β-Phenyl-β-chloräthylamins zu Styrolimin-Chlorhydrat in alkalischer Lösung quantitativ unter völliger Abspaltung des Chlors als Cl'-Ion verläuft. Die kinetische Untersuchung ergab einen Reaktionsverlauf erster Ordnung, wie er auch bei den früher verfolgten Reaktionen der gleichen Körperklasse gefunden worden war.

2. Wie bei allen diesen Ringschlüssen war die Temperaturabhängigkeit der Reaktion gross, der Temperaturkoeffizient war etwa 4 für 10° zwischen 0° und 10°; es entspricht dies einer Aktivierungswärme von 20000 cal.

3. Die Einführung der Phenylgruppe an das gleiche C-Atom, an dem das Chloratom sitzt, wie beim β-Phenyl-β-chloräthylamin, bewirkt eine Beschleunigung der Chlorabspaltung um mehr als das 1000fache. Durch Vergleich mit dem isomeren α-Phenyl-β-chloräthylamin liess sich wahrscheinlich machen, dass nur die zum Halogen α-ständige Phenylgruppe die erhöhte Beweglichkeit des Cl-Atoms bewirkt.

4. In HCl-haltiger Lösung geht auch die Gegenreaktion, die an der Abnahme der Cl'-Konzentration verfolgt wurde, mit grosser Geschwindigkeit vor sich. Ihr Verlauf ist bimolekular, die Temperaturabhängigkeit ist kleiner, etwa 1·8 für 10° zwischen 25° und 35°. Nebenreaktionen des Styrolimins verhinderten genauere Messungen.

5. Versuche, ein Salz des Styrolimins rein darzustellen, scheiterten; das Imin lagert auch bei sehr tiefen Temperaturen rasch HCl unter Rückbildung des Amins an.

6. Die Untersuchung des β-Brom-β-phenyläthylamin-Bromhydrats ergab, dass hier schon das Neutralsalz sowohl in wässeriger, wie in alkoholischer Lösung weitgehend zum Styroliminsalz umgelagert wird. Die Unbeständigkeit des Salzes beruht zum Teil darauf, dass ein hoher Wert der Ringschlusskonstanten des Halogenäthylamins mit einem starken Hydrolysengrad des Neutralsalzes zusammentrifft; letzterer rührt von der geringen Basenstärke des Halogenamins her.

7. Die Umlagerung der freien Base in neutraler Lösung führt zu einem Gleichgewicht Amin $\rightleftarrows$ Imin-Chlorhydrat. Es wurde gezeigt, dass es unrichtig ist, die Gleichgewichtskonstante

$$K_{PhCl} = \frac{(\beta\text{-Phenyl-}\beta\text{-chloräthylamin})}{(\text{Styrolimin})\,(Cl'\text{-Ion})}$$

mit dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_K}{k_R}$ zu vergleichen, wie dies früher von FREUNDLICH und W. NEUMANN geschehen ist.

8. Die Rückbildung des Amins aus dem Imin bei p_H-Werten in der Nähe des Neutralpunktes erwies sich als stark p_H-abhängig; sie vollzieht sich nur bei einem $p_H < 4$.

Wir beabsichtigen diese Untersuchungen weiter fortzusetzen, sobald es die äusseren Umstände erlauben. Zunächst wollen wir die Ringsprengung des Trimethylenimins durch Halogenwasserstoffsäuren kinetisch verfolgen. Eine ausführliche Darstellung unseres Arbeitsplanes findet sich in der früher erwähnten Dissertation von G. SALOMON.

Über die Erhöhung der Lebensdauer des β-Phenyl-β-chloräthylamins an Kohle.

Von

H. Freundlich und G. Salomon.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 7. 33.)

Die Umwandlung von β-Phenyl-β-chloräthylamin in Styrolimin-Chlorhydrat in alkalischer Lösung wird in einer Grenzschicht Kohle | Wasser derart gehemmt, dass die Lebensdauer der in alkalischer Lösung völlig unbeständigen Base an Kohle auf ein Vielfaches erhöht werden konnte. Die Gegenreaktion in salzsaurer Lösung wird an Kohle katalytisch beschleunigt. Der Mechanismus der heterogenen Reaktion wird erörtert und mit dem der früher untersuchten, gleichfalls durch Kohle gehemmten Umwandlung des β-Bromäthylamins in Dimethylenimin-Bromhydrat verglichen.

Freundlich und Juliusburger[1]) hatten die Bildung des Dimethyleniminbromhydrats aus β-Bromäthylamin in alkalischer und die Ringsprengung des Dimethylenimins in HBr-Lösung

$$CH_2Br \cdot CH_2NH_2 \underset{HBr}{\overset{NaOH}{\rightleftarrows}} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> NH \cdot HBr$$

in einem heterogenen System, nämlich an Blutkohle, untersucht. Verglichen mit dem Verhalten in homogener Lösung war die Ringbildung merklich gehemmt, die Ringsprengung beschleunigt. Es schien dies gut mit dem in Einklang zu stehen, was man thermodynamisch zu erwarten hatte. Nach einem zuerst von J. J. Thomson[2]) ausgesprochenen Satz sollte ein Gleichgewicht zwischen zwei Stoffen an einer Grenzfläche zugunsten des kapillaraktiveren verschoben sein. Nun wird das β-Bromäthylamin (abgekürzt: Bromamin) viel stärker an Kohle adsorbiert, als das Dimethylenimin-Bromhydrat, bzw. das Dimethylenimin. Ersteres sollte sich also bevorzugt an der Grenzfläche bilden. Es schien erlaubt zu sein, was aber nach den früheren Ausführungen von Freundlich und Salomon[3]) nicht zutrifft, die Gleich-

---

[1]) Freundlich und Juliusburger, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 321. 1930.

[2]) Applications of dynamic to phys. and chemistry, S. 236. London 1888.

[3]) Freundlich und Salomon, Z. physikal. Ch. (A) **166**, 161. 1933.

gewichtskonstante gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen je in alkalischer und saurer Lösung zu setzen. Eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Bromamins sollte dann bedeuten, dass sein Zerfall an Kohle gehemmt, seine Bildung beschleunigt würde. Dies war, wie gesagt, tatsächlich beobachtet worden.

Entsprechende Versuche wurden nun, wiederum an Blutkohle, mit den phenylsubstituierten Stoffen angestellt und zwar mit dem β-Phenyl-β-chloräthylamin (abgekürzt: *PhCl* oder Phenylamin) bzw. dem Styrolimin, die nach der Gleichung

$$C_6H_5CHCl \cdot CH_2NH_2 \underset{HCl}{\overset{NaOH}{\rightleftarrows}} \begin{array}{c} C_6H_5H \\ C \\ | \\ C \\ H_2 \end{array} \!\!> NH \cdot HCl$$

reagieren. Die Einführung der Phenylgruppe bedingt bekanntlich, dass die Adsorbierbarkeit eines Stoffes an Kohle stark erhöht wird.

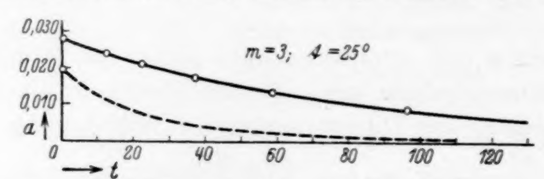


Fig. 1. Umwandlung des β-Bromäthylamins in homogener Lösung und an Kohle.

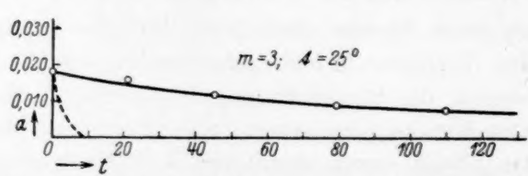


Fig. 2. Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins in homogener Lösung und an Kohle.

Da beide organischen Stoffe im gleichen Sinn verändert werden, die Kapillaraktivitäten von Amin und Imin also merklich einander angeglichen sind, erwarteten wir einen entsprechend geringeren Einfluss der Kohle auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies traf aber nicht zu. Im Gegenteil war die Hemmung der Ringbildung beim *PhCl* überraschend gross. Der charakteristische Unterschied im Verhalten des Bromamins und des *PhCl* geht aus Fig. 1 und 2 hervor. Hier wird die Abnahme der Phenylaminkonzentration einer 0·02 bis 0·03 mol.

Lösung bei 25° in Gegenwart von 3 g Kohle in 100 cm³ Lösung (ausgezogene Kurve) mit dem Verlauf der homogenen Reaktion (gestrichelte Kurve) verglichen. Man sieht, in beiden Fällen tritt eine Reaktionshemmung ein; während aber beim Bromamin auch die heterogene Reaktion in ähnlichen Zeiträumen wie die homogene abklingt, verläuft die Umlagerung des *PhCl* im homogenen System in wenigen Minuten, an Kohle hingegen in mehreren Stunden. Bevor wir auf die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens eingehen, seien die Versuchsergebnisse im einzelnen mitgeteilt.

Die Adsorbierbarkeit der Reaktionsteilnehmer.

Die in der früheren Arbeit[1]) mitgeteilten Versuche lassen erkennen, dass die Adsorptionsisothermen des *PhCl* und Styrolimins nicht gemessen werden können. Das *PhCl* spaltet auch bei 0° so schnell Chlorionen ab, dass eine Gleichgewichtsmessung, bei der sich eine merkliche Menge des Stoffes in homogener Lösung befindet, nicht durchführbar ist. Das Styrolimin konnte zwar durch Wasserdampfdestillation isoliert werden, doch entstehen hierbei 50% Nebenprodukte, deren Kapillaraktivität unbekannt ist. Ein qualitativer Vergleich des *PhCl* und Styrolimins ist dagegen möglich. Es sei an folgende Versuche erinnert: Versetzt man eine 0·1 norm. Lösung des *PhCl*-Chlorhydrats mit der äquivalenten Menge Lauge, so entsteht augenblicklich eine weisse Emulsion; die freie Aminbase ist in dieser Konzentration nicht völlig löslich. Setzt man eine weitere, zur Umlagerung genügende Menge Lauge hinzu, so verschwindet die Emulsion in dem Masse, in dem Imin gebildet wird.

Die Wasserlöslichkeit des Styrolimins ist also wesentlich grösser als die des *PhCl*. Die Antibasie zwischen Löslichkeit und Adsorbierbarkeit ist so verbreitet[2]), dass man unbedenklich aus dem Verhalten der Löslichkeiten auf eine viel stärkere Adsorbierbarkeit des *PhCl* schliessen darf, zumal da auch das ε-Chloramylamin viel stärker adsorbiert wird als das Piperidin-Chlorhydrat[3]) und das β-Bromäthylamin als das Dimethylenimin-Bromhydrat[4]).

Es war aber notwendig, sich eine Vorstellung zu verschaffen, in welchem Ausmass die Einführung der Phenylgruppe die Adsorbierbar-

---

[1]) Freundlich und Salomon, loc. cit., S. 179. [2]) Siehe z. B. Sata, Koll. Z. **49**, 275. 1929. Sata und Kurano, Koll. Z. **60**, 137. 1932. [3]) Freundlich und Frl. M. B. Richards, Z. physikal. Ch. **79**, 681. 1912. [4]) Freundlich und Juliusburger, loc. cit. S. 179.

keit dieser Stoffe erhöht. Deshalb wurde die Adsorptionsisotherme vom Chlorhydrat des *PhCl* gemessen und diese mit der des Bromäthylamin-Bromhydrats verglichen. Man versetzte eine *PhCl*-Chlorhydratlösung bekannter Konzentrationen mit einer gemessenen Kohlemenge und schüttelte kräftig; dann pipettierte man eine Probe mit der suspendierten Kohle ab, so dass die Konzentration der Kohle in der Gleichgewichtslösung konstant blieb. In dieser Probe wurde sowohl der Gehalt an Cl'-Ionen, also an Anionen, wie der an Aminionen, also an Kationen, bestimmt; denn es stellte sich heraus, dass die Adsorption dieses Salzes ausgesprochen polar ist. Mit Hilfe eines mit Watte gefüllten Vorsatzröhrchens wurden aus der erstentnommenen Probe zweimal Flüssigkeitsmengen zur Titration entnommen. Um den Gehalt an Aminionen zu bestimmen, versetzte man die eine Probe mit überschüssigem Alkali und schloss aus der Zunahme der Cl'-Ionenkonzentration auf den Amingehalt.

Da die Adsorption der Salze für die Frage der Kinetik weniger wichtig war, hatten Freundlich und Juliusburger bei der Adsorption des Bromäthylamin-Bromhydrats nicht ausdrücklich festgestellt, ob beide Ionen gleich stark adsorbiert würden. Nach unseren Ergebnissen war es nötig, dies nachzuprüfen. Es stellte sich heraus, dass auch dieses Salz deutlich polar adsorbiert wird, wenn auch weniger als die phenylsubstituierte Verbindung[1]).

In den Tabellen 1 bis 3 finden sich die Ergebnisse, wobei sich die Indices K und A auf Kationen und Anionen beziehen. Die mit „berechnet“ bezeichneten Werte sind aus der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme

$$\mathfrak{a} = \alpha c^{\frac{1}{n}}$$

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Die polare Adsorption tritt nur an Carbo med. Merck auf. Eine besonders gereinigte und verkokte Probe Carboraffin (U. Hofmann und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **208**, 196. 1932; Z. physikal. Ch. (B) 18, 401. 1932; die hier verwandte Probe war unaktiviert) adsorbierte Anion und Kation des *PhCl* gleichstark. Bei $t = 25°$ und $c_0 = 0{\cdot}0325$ wurde $c_K = c_A = 0{\cdot}0227$ gefunden, woraus sich $\mathfrak{a} = 1{\cdot}0$ ergibt. Wie ein Vergleich mit Tabelle 2 lehrt, entspricht die Adsorbierbarkeit an Carboraffin der des Cl'-Ions an Blutkohle. Dieser Unterschied und später erwähnte Verschiedenheiten im kinetischen Verlauf der Reaktion an Carboraffin machen es wahrscheinlich, dass saure Gruppen an der Blutkohle die polare Adsorption bewirken; hierfür spricht auch der merkliche Alkaliverbrauch, den Carbo med. im Gegensatz zu den Carboraffinproben zeigte. Herrn Dr. U. Hofmann möchten wir auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Überlassung der Kohleproben bestens danken.

abgeleitet. Hier ist a die je Gramm Kohle adsorbierte Menge in Millimolen. c ist die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung, α und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten. In den Tabellen bedeutet c_0 die Anfangskonzentration.

Tabelle 1. Adsorptionsisotherme von β-Phenyl-β-chloräthylamin-Chlorhydrat bei t = 0°.

$\alpha_K = 4·0$; $\left(\frac{1}{n}\right)_K = 0·21$. $\alpha_A = 2·7$; $\left(\frac{1}{n}\right)_A = 0·21$.

c_0	c_K	a_K (beob.)	a_K (ber.)	c_A	a_A (beob.)	a_A (ber.)
0·010	0·0005	0·95	0·76	0·004	0·6	0·85
0·032	0·016	1·6	1·7	0·020	1·2	1·3
0·051	0·031	2·0	2·0	0·037	1·4	1·75
0·098	0·075	2·1	2·3	0·092	1·6	1·6

Tabelle 2. Adsorptionsisotherme von β-Phenyl-β-chloräthylamin-Chlorhydrat bei t = 25°.

$\alpha_K = 2·6$; $\left(\frac{1}{n}\right)_K = 0·13$. $\alpha_A = 2·8$; $\left(\frac{1}{n}\right)_A = 0·26$.

c_0	c_K	a_K (beob.)	a_K (ber.)	c_A	a_A (beob.)	a_A (ber.)
0·016	0·003	1·3	1·2	0·009	0·7	0·8
0·024	0·010	1·4	1·4	0·015	0·9	0·95
0·032	0·016	1·6	1·5	0·021	1·1	1·0
0·063	0·045	1·8	1·7	0·050	1·3	1·3
0·098	0·071	2·7 (?)	1·85	0·084	1·4	1·5

Tabelle 3. Adsorptionsisotherme von β-Bromäthylamin-Bromhydrat bei t = 25°.

$\alpha_K = 6·6$; $\left(\frac{1}{n}\right)_K = 0·7$. $\alpha_A = 4·3$; $\left(\frac{1}{n}\right)_A = 0·7$.

c_0	c_K	a_K (beob.)	a_K (ber.)	c_A	a_A (beob.)	a_A (ber.)
0·011	0·009	0·2	0·2	0·009	0·2	0·1
0·020	0·016	0·4	0·35	0·018	0·2	0·25
0·045	0·038	0·7	0·7	0·041	0·4	0·45

Die Ionen des phenylsubstituierten Salzes zeigen einen auffallend andersartigen Verlauf der Adsorptionsisotherme gegenüber der für das Bromhydrat des Bromamins gefundenen: Der Exponent $\frac{1}{n}$ ist viel kleiner, etwa 0·2, gegen 0·7 bei dem letztgenannten Salz. Dies bedeutet, dass die Ionen der phenylsubstituierten Verbindung in kleinen Konzentrationen viel stärker adsorbiert werden, als die des anderen Stoffes; wie man aus den Tabellen ersieht, ist die adsorbierte Menge bei einer Gleichgewichtskonzentration von etwa 0·015 ungefähr viermal so gross.

Es ist nun für spätere Schlussfolgerungen wichtig zu wissen, bis zu welcher Anfangskonzentration der freien Aminbase man mit einer praktisch vollständigen Adsorption der Base an der Kohle rechnen darf. Wir können beim Bromamin bei 0° die Adsorptionsisothermen von Neutralsalz und Base vergleichen. Bei einer Anfangskonzentration von 0·04 Mol im Liter wird die Base ungefähr viermal so stark wie das Neutralsalz adsorbiert. Nehmen wir ein ähnliches Verhältnis für die Adsorptionsisothermen von Base und Salz beim *PhCl* an, so ergibt sich, dass an 1 g Kohle bei 100 cm³ Lösung noch eine 0·05 mol. *PhCl*-Lösung praktisch vollständig an der Kohle adsorbiert wird.

Kinetik der durch Kohle gehemmten β-Phenyl-β-chloräthylamin-Umwandlung in alkalischer Lösung.

1. Messverfahren und Versuchsbedingungen.

Die Methodik schloss sich eng an das von Freundlich und Juliusburger gewählte Verfahren an.

Eine *PhCl*-Chlorhydratlösung von bekanntem Gehalt, meist 50 cm³, wurde mit einer abgewogenen Menge Merckscher Blutkohle versetzt[1]) und lebhaft mechanisch gerührt. Nach 1 Minute wurde eine abgemessene Menge Natronlauge von bekannter Konzentration während ½ Minute zugetropft. Menge und Konzentration der Lauge wurden derart berechnet, dass die Lösung zu Beginn der Reaktion 0·2 norm. an Lauge war.

Die freie Base ist in alkalischer Lösung völlig unbeständig; es würde nicht gelingen, sie unter diesen Bedingungen in bekannter Menge an die Kohlenoberfläche zu bringen. Man erreicht dagegen auf dem eben beschriebenen Wege, dass zunächst das Neutralsalz adsorbiert wird und durch tropfenweise Zugabe der Lauge die Base allmählich in Freiheit gesetzt wird. Die im vorigen Abschnitt durchgeführte Schätzung macht es wahrscheinlich, dass bei den gewählten Konzentrationen die freie Base vollständig an der Kohle adsorbiert wird; das Verteilungsgleichgewicht ist also derart zugunsten des Adsorbens verschoben, dass man mit einer *PhCl*-Konzentration Null in der Lösung rechnen darf.

Die Reaktion wurde in der üblichen Weise an der Zunahme der Chlorionenkonzentration verfolgt. Um die Konzentration der Kohle im Reaktionsgefäss konstant zu halten, ist es notwendig, vor der Probenahme gut zu rühren. Wir überzeugten uns davon, dass bei den gewählten Konzentrationen praktisch kein Natriumchlorid von der Kohle in alkalischer und verdünnter salpetersaurer Lösung adsorbiert wird. 5 cm³ der Lösung wurden zur Zeit *t* abpipettiert, zu 5 cm³ verdünnter Salpetersäure zugegeben und nun eine Probe zur Chlorbestimmung entnommen. Die Kohlesuspension setzte sich in saurer Lösung nach kurzer Zeit ab und wurde bei der

[1]) Der einheitlichen Vergleiche wegen sind im folgenden alle Versuche auf 100 cm³ umgerechnet.

Probenahme durch das oben beschriebene Wattefilter, mit dem die Pipette versehen war, zurückgehalten. Der Endwert der Reaktion wurde bestimmt, indem eine Probe 10 Minuten auf 60 bis 80° im geschlossenen Gefäss erwärmt, abgekühlt und nun, nach Zugabe von 5 cm³ Salpetersäure, wie mit den übrigen Proben verfahren wurde. Es wurden nur Messungen verwendet, bei denen die aus dem Endwert bestimmten Anfangskonzentrationen mit der berechneten hinreichend übereinstimmten. Die Genauigkeit der Messung betrug 0·001 mol. *PhCl*. In den Versuchen bei 25°, 30° und 37° wurde mechanisch gerührt. Parallelversuche bei 25° ergaben, dass ein Einfluss des Rührens nicht erkennbar ist: Man erhielt die gleichen Resultate, wenn nur vor der Probenahme gerührt wurde und die Flasche sonst ruhig stand; dies steht im Einklang mit der Annahme, dass das Verteilungsgleichgewicht gänzlich zugunsten des Adsorbens verschoben ist. Bei 25° und 37° befand sich das Reaktionsgefäss im Thermostaten. Bei 0° wurde die Lösung im Eisschrank aufbewahrt und vor der Probenahme geschüttelt. Jeder Messpunkt wurde hier durch zwei übereinstimmende Versuche bestimmt.

Eine Fehlerquelle, die von der Unbeständigkeit des *PhCl* herrührte, musste ausgeschaltet werden. Bei höheren Konzentrationen wurde nur ein Teil des Neutralsalzes adsorbiert; die geringe Löslichkeit der freien Base hingegen macht wahrscheinlich, dass sie bei den hier gewählten Konzentrationen noch vollständig adsorbiert wird. Wenn sich das Adsorptionsgleichgewicht beim Zugeben der Lauge auch sehr schnell einstellt, so werden doch in wenigen Sekunden messbare Mengen des *PhCl* umgelagert; man läuft also Gefahr, mit einer kleineren Aminkonzentration an der Kohle zu beginnen, als dem halben Endwert entspricht. Es wurde daher 1 Minute nach Zusatz der Natronlauge eine Messung ausgeführt und die hier bestimmte Aminkonzentration als „wahre Anfangskonzentration" der Berechnung zugrunde gelegt. Man sieht aus den Tabellen 6, 7 und 10, dass diese Konzentrationsunterschiede mehrere Prozent ausmachen können.

Es sei hier gleich ein Versuch beschrieben, der lehrt, in wie überaus hohem Masse die Beständigkeit des *PhCl* an der Kohle erhöht wird. Wir verfuhren wie folgt: 2 g = 0·01 Mol *PhCl*-Salz wurden in 1 Liter Wasser gelöst und an 5 g Kohle adsorbiert; darauf wurde unter kräftigem Rühren langsam alkalisch gemacht und die Lösung 1 Stunde gerührt; die Kohle dann abfiltriert, mehrmals auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und feucht aufbewahrt. Nach 18 Stunden wurde 1 g kräftig mit 20 cm³ abs. Alkohol ausgeschüttelt und aus einer Probe des Auszuges die Chlorionenkonzentration der Lösung bestimmt, eine andere Probe der gleichen Lösung mit Alkali zersetzt und so die Gesamtchlorionen-Konzentration der 20 cm³ Alkohol gemessen. Der Auszug enthielt $2 \cdot 10^{-5}$ Mol Cl', mit Alkali versetzt $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Cl'. Da die ursprüngliche Aminkonzentration $2 \cdot 10^{-3}$ Mol pro 1 g betrug, bleiben also nach diesem Verfahren 15% der Ausgangskonzentration über 18 Stunden erhalten. Erst nach 3 Tagen waren über 80% des adsorbierten Amins umgelagert.

Wir verzichteten bisher auf den Nachweis des Styrolimins. Nach den in der früheren Arbeit[1]) ausgeführten Überlegungen über die Bedeutung der Halogenabspaltung ist es für die Beurteilung der Reaktionshemmung gleichgültig, ob der zunächst entstehende ungesättigte Rest tatsächlich Styrolimin bildet oder in anderer Weise reagiert. Man sieht aus der Verdoppelung der Anfangskonzentration, dass jedenfalls die gebildete Verbindung kein Chlor enthalten kann.

2. Die Versuchsergebnisse.

Die Tabellen 4 bis 7 geben einige Beispiele für die reaktionskinetischen Versuche wieder, die bei 25° mit verschiedenen Konzentrationen von *PhCl* und Kohle durchgeführt wurden. Aus den folgenden Tabellen 8 bis 10 geht die Temperaturabhängigkeit der Reaktion hervor. Es bedeuten hier: t die Temperatur in Grad Celsius, *m* die Menge Kohle in Gramm pro 100 cm³ Lösung, $(PhCl)_a$ die Anfangskonzentration an *PhCl* in Mol im Liter, *a* diese Anfangskonzentration auf Grund der Titration des Cl'-Ions, *x* die zur Reaktionszeit *t* (in Minuten) umgesetzte Menge Amin. Auf die Bedeutung der Geschwindigkeitskonstanten *k* und *k'* gehen wir im folgenden Abschnitt ein.

Tabelle 4.
Reaktionskinetik der Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins an Kohle. t = 24·8°. $(PhCl)_a = 0{\cdot}104$. $m = 1$.

t	$a+x$	$a-x$	k
0	0·014	0·014	—
1	0·014	0·014	—
13	0·016	0·012	0·012
29	0·017	0·011	0·008
43	0·020	0·008	0·013
67	0·020	0·008	0·009
120	0·024	0·004	0·010
∞	0·028	0·0	—
			0·010

Tabelle 5.
Reaktionskinetik der Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins an Kohle. t = 24·8°. $(PhCl)_a = 0{\cdot}033$. $m = 1$.

t	$a+x$	$a-x$	k	k' ($c' = 0{\cdot}015$)
0	0·033	0·033	—	—
1	0·034	0·032	—	—
6	0·043	0·022	0·068	—
15	0·053	0·013	0·062	0·009
22	0·054	0·012	0·046	0·010
37	0·055	0·011	0·030	0·008
47	0·057	0·009	0·028	0·010
63	0·058	0·008	0·022	0·010
120	0·062	0·004	0·018	0·011
190	0·064	0·002	0·015	0·011
∞	0·066	0·0	—	—
				0·010

[1]) Freundlich und Salomon, loc. cit. S. 179.

Tabelle 6.
Reaktionskinetik der Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins an Kohle.
t = 24·8°. $(PhCl)_a = 0·053$. $m = 1$.

t	$a+x$	$a-x$	k	k' ($c' = 0·015$)
0	0·053	0·053	—	—
1	0·062	0·044	wirkliches $(PhCl)_a$	—
17	0·090	0·016	0·060	—
26	0·095	0·011	0·053	0·012
34	0·096	0·010	0·044	0·015
46	0·098	0·008	0·037	0·014
70	0·098	0·008	0·025	0·009
∞	0·105	0·0	—	—
				0·012

Tabelle 7. Reaktionskinetik der Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins an Kohle. t = 24·8°.
$(PhCl)_a = 0·020$. $m = 3$.

t	$a+x$	$a-x$	k
0	0·020	1·020	—
1	0·021	0·019	wirkliches $(PhCl)_a$
21	0·023	0·017	0·006
45	0·027	0·013	0·008
79	0·030	0·010	0·008
110	0·031	0·090	0·007
176	0·033	0·007	0·006
257	0·034	0·006	0·005
296	0·035	0·005	0·005
∞	0·039	0·001	—
			0·006

Tabelle 8.
Reaktionskinetik der Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins an Kohle.
t = 1° ± 1°. $(PhCl)_a = 0·021$. $m = 3$.

t	$a+x$	$a-x$	k
0	0·021	0·021	—
1115	0·028	0·014	0·00038
1412	0·329	0·013	0·00034
2715	0·032	0·009	0·00031
—	0·041	0·0	—

Tabelle 9. Reaktionskinetik der Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins an Kohle. t = 30° ± 1°.
$(PhCl)_a = 0·039$. $m = 3$.

t	$a+x$	$a-x$	k
0	0·039	0·039	—
17	0·051	0·027	0·022
28	0·056	0·022	0·021
39	0·059	0·019	0·019
50	0·062	0·016	0·018
63	0·064	0·014	0·016
—	0·079	0·0	—

Tabelle 10. Reaktionskinetik der Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins an Kohle. t = 37°. $(PhCl)_a = 0·018$. $m = 3$.

t	$a+x$	$a-x$	k
0	0·018	0·018	—
1	0·021	0·015	wirkliches $(PhCl)_a$
6	0·025	0·011	0·05
14	0·029	0·007	0·05
21	0·037	0·0	—
30	0·036	0·0	—

Die Tabellen 4 bis 7 werden weitgehend durch die Fig. 3 und 4 ergänzt. In Tabelle 4 bis 6 wird der Verlauf der Reaktion bei gleichbleibender Kohlemenge $m = 1$ und wachsender Anfangskonzentration

$(PhCl)_a$ von 0·014 bis 0·044 wiedergegeben. Man sieht aus Fig. 3, dass die Reaktion mit wachsendem $(PhCl)_a$ schneller abklingt, bis die Konzentration $(a-x) = 0{\cdot}011$ erreicht ist. Dies ist, fast unabhängig von $(PhCl)_a$, innerhalb 30 Minuten der Fall. Die restlichen 0·011 Mol werden ebenfalls unabhängig von der Anfangskonzentration erst nach einigen Stunden umgewandelt. Zur Erklärung dieses bemerkenswerten Verhaltens kann man zwei Ursachen in Betracht ziehen:

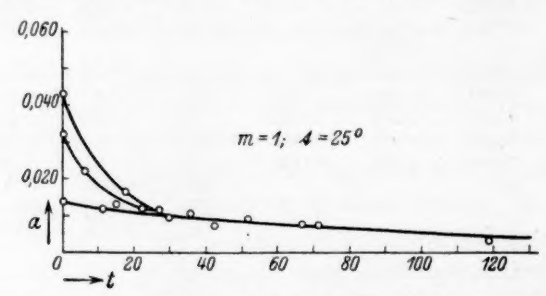


Fig. 3. Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins in ihrer Abhängigkeit von der Anfangskonzentration.

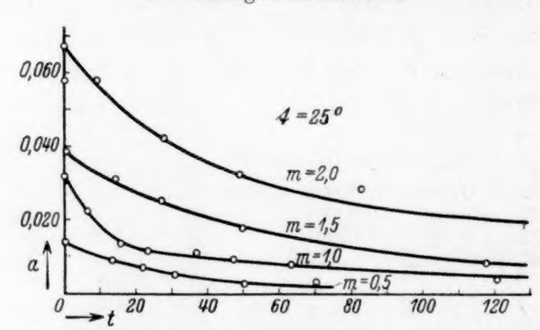


Fig. 4. Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins in ihrer Abhängigkeit von der Anfangskonzentration und der Kohlemenge.

a) Mit wachsender Konzentration entstehen vielleicht mehrere Bedeckungsschichten des *PhCl* auf der Grenzfläche. Die äusseren Schichten sind weniger fest adsorbiert und erleiden eine entsprechend geringere Reaktionshemmung; je grösser die Anfangskonzentration ist, um so mehr Schichten bilden sich aus. Trifft diese Annahme zu, so erscheint es durchaus sinnvoll, dass die Reaktion zunächst entsprechend der Bedeckungsdichte schneller verläuft, und erst wenn eine letzte Schicht erreicht ist, mit konstanter Geschwindigkeit abklingt. In günstigen Fällen wird diese „letzte Schicht" mit der monomoleku-

ihren Bedeckung identisch sein, jedoch ist dies nicht notwendig, da die Anzahl der aktiven Stellen eines Adsorbens sehr viel kleiner sein kann als die aus der Adsorption eines Farbstoffes berechnete Oberfläche.

b) Die Inhomogenität des Adsorbens könnte gleichfalls die oben dargestellte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration verursachen. Nimmt man an, dass die Grenzfläche eine bestimmte mittlere Grenzflächenenergie besitzt, so wird einem Teil der Fläche eine im Vergleich zum Mittelwert grössere, einem anderen Teil eine kleinere Energie zukommen. Es ist leicht vorstellbar, dass der Reaktionsverlauf dieser Potentialverteilung entspricht. Mit wachsender Anfangskonzentration werden relativ mehr Stellen geringen Energieinhalts bedeckt und eine entsprechende Anzahl Moleküle reagiert sehr viel schneller als die an den energiereichen Flächen adsorbierten Moleküle.

Zieht man die unter 2) entwickelte Auffassung vor, so müsste man zuerst auf irgendeinem Wege etwas über die Inhomogenität des Adsorbens zu erfahren suchen. Dies ist zur Zeit nicht leicht. Einfacher ist da der unter 1) vertretene Standpunkt, nach dem man jetzt schon einige Überlegungen anstellen kann. FREUNDLICH und JULIUSBURGER fanden, dass bei monomolekularer Bedeckung 0·002 Mol Bromäthylamin auf der Oberfläche von 1 g Kohle Platz haben. Sie nahmen hierbei nach PANETH und RADU[1]) 200 m^2/g Kohle als Fläche an und schätzten den Querschnitt des Amins zu 16 $Å^2$. Selbst wenn das *PhCl* völlig orientiert adsorbiert sein sollte, also nur der Querschnitt des Benzolkernes die Oberfläche berührt, braucht man sicher keinen kleineren wirksamen Querschnitt als 16 $Å^2$ anzunehmen. Auf Grund dieser Schätzung darf man voraussetzen, dass eine multimolekulare Bedeckung der Grenzfläche dann statthat, wenn auf 1 g Kohle mehr als 0·002 Mol *PhCl* adsorbiert sind. Bei Versuchen, die mit 100 cm^3 Lösung angestellt wurden, würde das einer Anfangskonzentration $(PhCl)_0 = 0{\cdot}02$ Mol im Liter entsprechen.

In guter Übereinstimmung mit dieser Schätzung zeigen die in Tabelle 4 $[(PhCl)_a = 0{\cdot}014,\ m = 1]$ und Tabelle 7 $[(PhCl)_0 = 0{\cdot}020,\ m = 3]$ wiedergegebenen Versuche einen bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen sehr geringen Gang der Geschwindigkeitskonstanten. Alle übrigen Versuche bei 25° zeigen, entsprechend der höheren Be-

[1]) PANETH und RADU, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1221. 1924.

legungsdichte, einen mehr oder weniger starken Knick im Reaktionsverlauf, wie er in Fig. 3 zum Ausdruck kommt, und einen entsprechenden Gang der Konstanten.

Ist das Verteilungsgleichgewicht tatsächlich praktisch vollständig zugunsten des Adsorbens verschoben, so sollte bei gleicher adsorbierter Menge $\mathfrak{a}\left(=\frac{(PhCl)_a \text{ in } 100 \text{ cm}^3 \text{ Lösung}}{m}\right)$ der Reaktionsverlauf bei verschiedenen Kohlemengen gleich sein; denn die Konzentration in der Lösung ist ja Null. Fig. 4[1]) zeigt, dass diese Bedingung wenigstens angenähert erfüllt ist. Trotz wesentlicher Abweichungen zu Beginn ist wohl unverkennbar, dass die Kurven deutlich parallel verlaufen. Die für diese Versuchsreihen wichtigen $(PhCl)_a$-, m- und $\mathfrak{a}$-Werte finden sich in Tabelle 11.

Tabelle 11.

$(PhCl)_a$	m	$\mathfrak{a}$
0·014	0·5	2·8
0·032	1·0	3·2
0·038	1·5	2·5
0·058	2·0	2·9

Dieser parallele Reaktionsverlauf ist nur dann zu erwarten, wenn das Verteilungsgleichgewicht zugunsten des Adsorbens verschoben ist. Ein Vergleich dieser Art kann nicht mehr angestellt werden, wenn eine merkliche Menge des $PhCl$ in der Lösung verbleibt.

Tabelle 12. Vergleich der homogenen und heterogenen Reaktion in ihrer Abhängigkeit von der Kohlemenge. $t = 24·8°$.

$(PhCl)_a$	m	k_{het}	k_{hom}	$\frac{k_{hom}}{k_{het}}$
0·014	0·5	0·03	0·4	13
0·014	1·0	0·01		40
0·019	3·0	0·006		67

Wird bei gleichbleibender Ausgangskonzentration der Lösung die Menge des Adsorbens vergrössert, so wächst auch die Reaktionshemmung entsprechend. In Tabelle 12 werden drei Versuche verglichen, bei denen die monomolekulare Bedeckung wenig überschritten bzw. nicht erreicht wird. Die Geschwindigkeitskonstanten zeigen infolgedessen nur einen geringen Gang und können mit der Konstanten der homogenen Reaktion bei der gleichen Temperatur verglichen

[1]) Die der Fig. 4 zugrunde liegenden Messungen finden sich zum Teil in der Dissertation von G. Salomon.

werden. Man sieht, dass bei einer Steigerung der Kohlemenge um das sechsfache, die Reaktionshemmung um das fünffache wächst. Diese Steigerung kann natürlich nicht unbegrenzt fortgesetzt werden. Der Grenzwert ist etwa dann gegeben, wenn die Konzentration des *PhCl* an der Kohle so gering wird, dass nur noch die aktivsten, d. h. energiereichsten Flächenteile besetzt sind. Ist dieser Grenzwert erreicht, so wird die Reaktionshemmung auch bei weiterer Erhöhung der Kohlekonzentration konstant bleiben[1]).

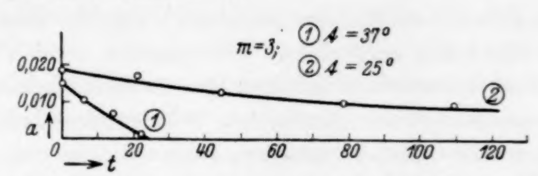


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins.

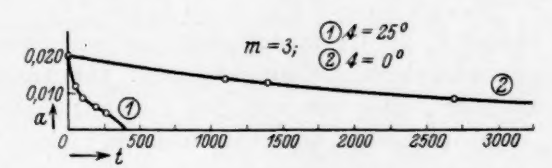


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins.

Die starke Temperaturabhängigkeit der heterogenen Reaktion geht aus Fig. 5 und 6 hervor. Man sieht, dass die Reaktion bei 25° im Vergleich zu dem Verlauf bei 0° sehr schnell ist, dagegen verglichen mit der Geschwindigkeit bei 37° sehr langsam abklingt. Die Tabellen 9 und 10 zeigen, dass der Gang der Konstanten geringer wird, da der schnelle Verlauf der Reaktion feinere Unterschiede, wie sie noch bei

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Für $(PhCl)_a = 0{\cdot}02$ ist dieser Grenzwert bei 25° mit $m = 3$ bereits erreicht. Er ist jedoch in charakteristischer Weise von der Versuchstemperatur abhängig, worüber in einer späteren Arbeit a. a. O. berichtet werden soll. Bemerkenswert ist der Vergleich mit der heterogenen Reaktion an Carboraffin (siehe Anm. S. 182). Obwohl diese Kohle eine wesentlich grössere Oberfläche besitzt, wie aus der Methylenblauadsorption hervorgeht, ist ihre hemmende Wirkung geringer. Bei $t = 25°$, $(PhCl)_a = 0{\cdot}02$ und $m = 1$ verläuft die Reaktion ohne Abweichung nach der ersten Ordnung (dagegen Tabelle 5) mit $k = 0{\cdot}021$, unter sonst gleichen Bedingungen und $m = 3$ findet man $k = 0{\cdot}016$ gegen $k = 0{\cdot}006$ an Carbo med. — Das k in homogener Lösung ist dagegen $0{\cdot}4$. — Die geringere Wirksamkeit der gereinigten Kohle führt zu der Annahme, dass die aktiven Stellen an Blutkohle saure Gruppen sind, welche die Aminbase chemisch binden.

25° deutlich sind, verwischt. Auf die theoretische Deutung der Temperaturabhängigkeit gehen wir in einem späteren Abschnitt ein.

3. Ordnung und Mechanismus der Reaktion[1]).

Wir zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in gewissen Grenzen von der Anfangskonzentration abhängt. Berechnet man ohne Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit die Geschwindigkeitskonstanten aus den gemessenen Werten nach $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$, so zeigen die so gefundenen Konstanten einen Gang, der dem gedämpften Verlauf der Reaktion entspricht. Wir nannten zwei Vorgänge, die diese Dämpfung verursachen können: Die multimolekulare Bedeckung und die Inhomogenität der Oberfläche. Solange diese beiden Einflüsse den Verlauf der Reaktion bestimmen, kann man die aus der Messung berechnete Konstante als Summenwert einer Reihe Einzelreaktionen auffassen:

$$k = k_{(n-1)} + k_{(n-2)} + (k_{(n-3)} \ldots k_4 + k_3 + k_2 + k_1.$$

Es sei hierbei k_n die Geschwindigkeit der homogenen Reaktion, k_1 die der monomolekular adsorbierten Schicht. Der Ansatz wird noch dadurch kompliziert, dass die mit den Geschwindigkeiten $k_{(n-1)}$, $k_{(n-2)} \ldots k_2$, k_1 reagierenden Adsorbate nicht in gleicher Menge vorhanden sind und einen dementsprechend verschiedenen Anteil an der umgesetzten *PhCl*-Menge ausmachen. Man kann mit einem Näherungsverfahren Kurven berechnen, die den in Fig. 3 dargestellten Reaktionsverlauf weitgehend wiedergeben. Eine Ableitung und Erörterung dieses Verfahrens, dem wahrscheinlich allgemeinere Bedeutung zukommt, würde hier zu weit führen. Wir begnügen uns mit dem Hinweis, dass der Verlauf der Reaktion zu Beginn durch die Konstanten $k_{(n-1)}, k_{(n-2)} \ldots$ bestimmt wird und eine dementsprechend geringe Abweichung von k_n, also nur eine kleine Hemmung, auftritt. Haben die äusseren Schichten bzw. die an energiearmen Flächenteilen adsorbierten Moleküle, abreagiert, so muss die Reaktion nunmehr mit einer $\ldots k_5$, k_4, $k_3 \ldots$ entsprechenden Geschwindigkeit verlaufen, sie ist demgemäss viel stärker gehemmt.

Man sieht aus Fig. 3, dass die Reaktion von einem bestimmten Zeitpunkt an sehr langsam verläuft. Dieser flache Teil der Kurve könnte dem Zerfall einer monomolekular adsorbierten Schicht entsprechen. Gleiche Valenzkräfte für alle Flächenpunkte vorausgesetzt,

[1]) Auch an dieser Stelle möchten wir Herrn Dr. G. LINDAU für wertvolle Anregungen danken.

müsste die Reaktion hier nach der ersten Ordnung verlaufen. Es ist falsch, die Konstante für diesen Kurventeil mit der ursprünglichen Anfangskonzentration $(PhCl)_a$ zu berechnen; diese Schicht entspricht ja einer wesentlich geringeren Konzentration. Nach den oben durchgeführten Schätzungen ist sie sicher nicht grösser als 0·02 Mol für $m = 1$. Da Tabelle 4 innerhalb der Fehlergrenzen einen monomolekularen Verlauf wiedergibt, wurde deren Anfangskonzentration, $(PhCl)_a = 0{\cdot}015$, für die Berechnung von k' der „reduzierten Geschwindigkeitskonstanten" zugrunde gelegt. Man sieht aus Tabelle 5 und 6, dass die so berechneten Werte in Übereinstimmung mit Tabelle 4 eine Konstante $k' = 0{\cdot}01$ für die Zerfallsgeschwindigkeit der letzten Schicht ergeben.

Es ist zweckmässig, sich eine genauere Vorstellung über den Mechanismus der Reaktionshemmung zu machen. Wir haben bisher gefunden, dass die Konstante der heterogenen Reaktion bei 25° und $m = 1$ um das 40fache für $m = 3$ sogar um das 67fache kleiner ist als die der homogenen Reaktion (siehe Tabelle 12). Die entsprechenden Faktoren beim Bromäthylamin sind nur 2·3 und 3·5. Es liegt nahe, den grossen Unterschied auf den aromatischen Charakter des *PhCl* zurückzuführen. Wahrscheinlich sind die Moleküle in der Adsorptionsschicht orientiert[1]). Wir vermuten, dass das *PhCl* deshalb im adsorbierten Zustand seine Biegsamkeit einbüsst und sich Chlor- und Aminogruppe nicht mehr hinreichend einander nähern können[2]). Eine Reaktion käme in diesem Fall nur dann zustande, wenn ein Molekül infolge der thermischen Stösse aus dem Wirkungsbereich der Grenzfläche geschleudert wird. Es ist nicht ohne weiteres klar, wie man dies „Herausschleudern" aufzufassen hat. Wir wollen zwei Grenzfälle unterscheiden. Entweder reagiert das Molekül bereits in

[1]) Schon KRUYT (KRUYT und VAN DUIN, Rec. Trav. chim. **40**, 249. 1921; VAN DUIN, Rec. Trav. chim. **47**, 715. 1928; KRUYT, Z. Elektrochem. **35**, 539. 1929) hat das charakteristisch verschiedene Verhalten mancher heterogener Reaktionen darauf zurückgeführt, dass orientierte Moleküle in der Adsorptionsschicht entweder ihre reagierende Gruppe dem in der Lösung befindlichen Reaktionsteilnehmer zukehren oder sie ausgesprochen abkehren. [2]) Man erinnere sich in diesem Zusammenhang folgender Tatsache: ADAM (Pr. Roy. Soc. (A) **119**, 628. 1928) gelang es bei monomolekularen Schichten an der Grenze Wasser—Luft keinen Fall zu finden, bei dem nicht der Benzolring senkrecht zur Oberfläche stand. Es handelte sich um Polyphenole, bei denen ein *H*-Atom durch eine lange Kette ersetzt war. Mochte man die hydrophilen *OH*-Gruppen einführen, wo man wollte, der Benzolring legte sich nicht flach auf die Oberfläche. Dies spricht wohl auch für eine gewisse Starrheit in der Bindung des Benzolringes in der Grenzfläche.

einem wenige Ångström betragenden Abstand von der Grenzfläche, sobald es aus ihrem Kraftfeld entwichen ist, oder es wird tatsächlich in das Innere der Lösung geschleudert und zerfällt hier entsprechend seiner mittleren Lebensdauer. Die zweite Annahme ist der experimentellen Prüfung zugänglich. Ist sie richtig, so muss die Zerfallsgeschwindigkeit einer gehemmten Reaktion durch Zusatz weiterer Kohle während des Versuches herabgesetzt werden. Es können natürlich auch alle weiteren Möglichkeiten zwischen diesen beiden Grenzfällen in Abhängigkeit von Konzentrations- und Temperaturbedingungen eintreten[1]).

4. Temperaturabhängigkeit der Reaktion.

Entsprechen unsere Annahmen über den Mechanismus der Reaktionshemmung den tatsächlichen Verhältnissen, so muss eine sehr hohe Temperaturabhängigkeit auftreten. Einerseits wird mit steigender Temperatur die mittlere Lebensdauer der herausgeschleuderten Moleküle geringer, andererseits wächst die Häufigkeit der thermischen Stösse. In beiden Fällen geht die Temperatur als Exponent in eine *e*-Funktion ein, so dass man mit einem besonders steilen Rückgang der Reaktionshemmung mit steigender Temperatur rechnen muss. Aus Tabelle 13 geht hervor, dass die Theorie durch das Experiment deutlich bestätigt wird.

Tabelle 13. Vergleich der homogenen und heterogenen Reaktion in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. $m = 3$.

t	$(PhCl)_a$	k_{het}	k_{hom}	$\frac{k_{hom}}{k_{het}}$
0	0·021	0·00031	0·018	59
24·8	0·020	0·006	0·4	67
36	0·039	0·016	0·6	37
37	0·015	0·05	1·1	22

[1]) Der Vorgang erinnert an die Hemmung der Bildung des Berlinerblaus an der Grenzfläche eines Kolloids, nämlich durch die Teilchen eines Al_2O_3-Sols (Gann, Kollch. Beih. 8, 117ff. 1916; Reitstoetter, Koll. Z. 21, 197. 1917; Freundlich und Reitstoetter, Koll. Z. 23, 23. 1918). Hier wird das $Fe(CN)''''$-Ion sehr stark adsorbiert, so dass seine Konzentration in der Lösung auf 10^{-18} Mol herabsinkt. Andererseits wird das $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ von den positiven Al_2O_3-Teilchen sehr schwach adsorbiert. Die Reaktion findet daher nur in dem Umfang statt, in dem Ferrocyanionen in die Lösung gelangen. Die Blaufärbung, die bei den gewählten Konzentrationen in homogener Lösung bereits nach Sekunden auftritt, wird in Gegenwart des Al_2O_3-Sols erst nach Stunden oder Tagen beobachtet. Eine Reihe ähnlicher Erscheinungen finden sich in der Kapillarchemie II, S. 242 aufgezählt.

Unter den gewählten Bedingungen verläuft auch die gehemmte Reaktion angenähert nach der ersten Ordnung und sie kann daher ohne Bedenken mit der homogenen Reaktion verglichen werden. Wäre die Hemmung temperaturunabhängig, so müsste $\frac{k_{hom}}{k_{het}}$ konstant bleiben, ja, die relative Hemmung könnte sogar — wenn sie auch von der mittleren Lebensdauer der Moleküle in der Lösung unabhängig ist — mit der Temperatur grösser werden.

Man sieht, dass wenigstens für höhere Temperaturen entsprechend unserer Theorie das $\frac{k_{hom}}{k_{het}}$ und damit die Hemmung mit wachsender Temperatur stark abnimmt[1]), und zwar sinkt sie zwischen 25° und 37° bereits um 30%. Berechnet man aus diesen Versuchen die Temperaturabhängigkeit nach ARRHENIUS, so ergibt sich ein sehr grosser A-Wert (für $m = 3$ und $a = 0{\cdot}02$) von etwa 16000; ihm entspricht eine scheinbare Aktivierungswärme von etwa 32 kcal. Bei niedrigeren Temperaturen ist anscheinend der Verlauf anders. Ob dort wirklich eine andere Gesetzmässigkeit herrscht, etwa weil sich dann doch eine Reaktion in der Adsorptionsschicht stärker geltend macht, können nur eingehende Messungen lehren.

Die Beschleunigung der β-Phenyl-β-chloräthylaminbildung an Kohle.

Die Bildung des Bromamins aus Dimethylenimin wurde an Kohle um ungefähr das 10fache beschleunigt. Auch die *PhCl*-Bildung aus Styrolimin in salzsaurer Lösung verlief an Kohle sehr viel schneller. Es wurden hier nur einige Versuche durchgeführt.

30 cm³ einer salzsauren Styroliminchlorhydratlösung die in der üblichen Weise dargestellt wurde, versetzte man mit der berechneten Menge Kohle und bestimmte nach einiger Zeit an Proben die Abnahme der Cl'-Ionenkonzentration.

Eine Lösung enthielt 0·478 Mol Cl' und ungefähr 0·11 Mol Styrolimin. Bei $m = 3{\cdot}6$ und $t = 21°$ war die Cl'-Konzentration bereits nach 8 Minuten auf 0·373 Mol gesunken, die Reaktion also praktisch be-

[1]) Eine auffallend grosse Temperaturabhängigkeit einer an einer Grenzschicht sich abspielenden Reaktion fand BELL (J. physical Chem. **32**, 882. 1928), als er die Oxydation des in einer benzolischen Lösung vorhandenen Benzoyl-*o*-toluidids zu Benzoyl-anthranilsäure durch eine wässerige Permanganatlösung untersuchte. Auch er erklärt den hohen Temperaturkoeffizienten damit, dass es auf die wirksame Stosszahl ankommt, mit der die Permanganat-Ionen auf das an der Grenzfläche adsorbierte Benzoyl-*o*-toluidid auftreffen.

endet. Ein anderer Versuch verlief ähnlich: 0·31 Mol Cl' und 0·09 Mol Imin, $m = 3$, $t = 21°$. Die Iminkonzentration sank in 8 Minuten um 66% auf 0·03 Mol und in 80 Minuten auf Null. Bei einer homogenen Reaktion reagierten unter ähnlichen Bedingungen nach 8 Minuten nur 20% des Imins und ein erheblicher Teil — etwa 30% — wurde in Nebenreaktionen verbraucht. Der störende Einfluss der Nebenreaktion wird offenbar infolge der grossen Geschwindigkeit der heterogenen Reaktion wesentlich geringer[1]).

Wir verzichteten auf den Nachweis des gebildeten *PhCl*, der einige experimentelle Schwierigkeiten bereitet hätte. Da Cl'-Ionen bei diesen Konzentrationen praktisch nicht an Kohle adsorbiert werden — wovon wir uns überzeugten — muss die Annahme der Cl'-Konzentration auf die Bildung einer chlorhaltigen organischen Verbindung zurückgeführt werden. Wir brachten in der vorangehenden Arbeit den Beweis, dass in homogener Lösung unter den gleichen Bedingungen aus Styrolimin *PhCl* zurückgebildet wird; alle bisherigen Erfahrungen sprechen dafür, dass dies auch im heterogenen System der Fall ist und dass nicht etwa das isomere α-Phenyl-β-chloräthylamin entsteht.

Die Ringsprengung des Styrolimins wird also wie die des Dimethylenimins an Kohle katalytisch beschleunigt. Welcher Art diese Katalyse ist, kann auf Grund der vorliegenden Versuche noch nicht entschieden werden.

Das Gleichgewicht Phenylamin ⇄ Styrolimin-Chlorhydrat im heterogenen System.

Wenn auch das Verhalten des Gleichgewichts im homogenen System bei praktisch neutraler Reaktion der Flüssigkeit noch nicht völlig aufgeklärt werden konnte[2]), so mögen doch einige Vorversuche über das entsprechende Verhalten bei Gegenwart von Kohle mitgeteilt werden.

Einmal wurde folgender Versuch angestellt: Man liess, wie sonst, die Kohle eine bestimmte Menge des Phenylamin-Chlorhydrats adsor-

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Auch die Lebensdauer des Styrolimins in alkalischer Lösung wird an Carbo med. Merck sehr erhöht. Bei einem Versuch, der Tabelle 7 entsprach, wurden Lösung und Adsorbat 12 Stunden nach beendeter Reaktion vorsichtig erwärmt. Hierbei trat der sehr typische aminartige Geruch des Styrolimins intensiv auf. Dieser Geruch unterscheidet sich deutlich von dem charakteristischen Blütengeruch der Zersetzungsprodukte des Styrolimins, in welche diese Base in homogener alkalischer Lösung nach kurzer Zeit übergeht.

[2]) Freundlich und Salomon, loc. cit., S. 179.

bieren, setzte aber dann nur eine äquivalente Menge Alkali, keinen Überschuss, hinzu. Es zeigte sich, dass unter diesen Umständen die Kohle Alkali aufnimmt, und die Lösung schwach sauer wird. Deshalb wurde ein kleiner Überschuss an *NaOH* zugegeben. Eine 0·0263 norm. *PhCl*-Salzlösungen liess dann in Gegenwart von 1 g Kohle in 100 cm³ Lösung nach 20 Stunden bei Zimmertemperatur keine Zunahme der Cl'-Ionenkonzentration erkennen. Dabei sank das p_H von $p_H > 8$ auf $5 < p_H < 8$. Setzte man einen etwas grösseren Überschuss von Alkali hinzu, so war nach 20 Stunden unabhängig von der Kohlemenge ($m = 3$, 5 und 9) 10 bis 30% des *PhCl* umgelagert und das p_H war wieder auf $5 < p_H < 8$ gesunken[1]). Man sieht, dass die freie Base, die sich in homogener Lösung bei Zimmertemperatur zu 85% umlagert, an der Kohleoberfläche unter ähnlichen Bedingungen über sehr lange Zeiträume beständig ist, was ja schon aus dem auf S. 185 beschriebenen Versuche hervorging[2]).

Kinetik der durch Kohle gehemmten Bromäthylamin-Umwandlung in alkalischer Lösung.

Der von Freundlich und Juliusburger ausführlich untersuchte Verlauf dieser Reaktion hat grundsätzlich den gleichen charakteristischen Gang, wie er in Fig. 3 zum Ausdruck kommt. Das Ausmass der Wirkung war aber sehr viel kleiner, so dass die in dieser Arbeit gegebene Erklärung für den Gang der Konstanten nicht so nahe lag. Die genannten Forscher versuchten den Verlauf mit Hilfe einer verwickelten Differentialgleichung, bei der Konzentration und Kohlemenge mit einem gebrochenen Exponenten in Rechnung gesetzt wurden, wiederzugeben. Nach unseren Ergebnissen am *PhCl* betrachten wir dieses früher eingeschlagene Verfahren als formal und möchten es für zweckmässiger halten, zur Erklärung einen ähnlichen Weg zu benutzen wie beim *PhCl*.

Tut man dies, so war zunächst eine unverkennbare Ähnlichkeit vorhanden: auch beim Bromamin sinkt die nach der ersten Ordnung berechnete Konstante, wie man aus den Tabellen der erwähnten Arbeit

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Die Hemmung der Gleichgewichtseinstellung durch Carboraffin (siehe Anm. S. 182 und 191) ist, wie ein Vorversuch ergab, wesentlich geringer. [2]) Es wurde auch ein Versuch angestellt, von der anderen Seite aus Gleichgewichtszustand zu erreichen, also mit einer Styrolimin-Chlorhydratlösung. Er führte zu keinem eindeutigen Ergebnis, was nicht Wunder nimmt, wenn man bedenkt, dass auch im homogenen System die p_H-Abhängigkeit dieser Vorgänge noch ungeklärt ist (siehe Freundlich und Salomon, loc. cit.).

von FREUNDLICH und JULIUSBURGER ersieht, stark im Verlauf der Reaktion. Der Abfall ist aber nicht so ausgesprochen wie beim *PhCl*. Die „Konstante" nähert sich nicht so ausgeprägt einem konstanten Wert, wenn die Reaktion ihrem Ende zugeht, bzw. wenn überhaupt die adsorbierte Menge klein ist. Dies rührt daher, dass die Hemmung an sich viel schwächer ist und die heterogene Reaktion im Gegensatz zum Verhalten der *PhCl* in ähnliche Zeiträume verläuft wie die homogenen (siehe Fig. 1 und 2). Sehr deutlich tritt beim Bromamin hervor, was bei der Erörterung des Verhaltens vom *PhCl* erwartet wurde, dass nämlich bei gleicher Anfangskonzentration des Bromamins aber steigender Kohlemenge die Hemmung zunächst zunimmt und schliesslich einem Grenzwert zustrebt. Tabelle 14 lehrt dies deutlich. Die hier angeführten Konstanten der heterogenen Reaktion wurden so erhalten, dass man die Konstanten erster Ordnung für einen Umsatz von $^3/_4 a$ zum Vergleich heranzog. Übrigens bleibt das Verhältnis der k_{het}-Werte praktisch unverändert, wenn man die Konstanten bei einem anderen Umsatz vergleicht[1]).

Tabelle 14. Vergleich der homogenen und heterogenen Reaktion beim β-Bromäthylamin in ihrer Abhängigkeit von der Kohlemenge. t = 24·85°.

(Bromamin)$_a$	m	k_{het}	k_{hom} [2])	$\frac{k_{hom}}{k_{het}}$
0·028	1	0·015		2·3
0·029	3	0·010	0·035	3·5
0·019	4	0·070		5
0·020	10	0·005		7

In einem wichtigen Punkte verhält sich das Bromamin ausgesprochen verschieden vom *PhCl*. Beim *PhCl* ist, im Einklang mit

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Der Einfluss steigender Kohlemengen hat beim *PhCl* eine andere Ursache als beim Bromamin. Letzteres ist bei den gewählten Konzentrationen und $m = 1$ anfänglich nur zu 67% adsorbiert. Bei $m = 3$ zu 97% und erst bei $m = 4$ zu 99%. Mit steigender Kohlemenge tritt hier also eine erhebliche Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes ein. Erst der Unterschied der k_{het}-Werte für $m = 4$ und $m = 10$ dürfte auf dem chemischen Einfluss der aktiven Stellen der Blutkohle beruhen. Bei dem in Tabelle 12 entsprechend geführten Vergleich für *PhCl* dürfte schon bei $m = 1$ das Adsorptionsgleichgewicht 99% betragen. Hier ist also die grössere Hemmung von vornherein durch die grössere Anzahl aktiver Stellen bedingt, wie dies ja auch der in der Anm. S. 191 wiedergegebene Vergleich mit Carboraffin lehrt. [2]) Siehe FREUNDLICH und KROEPELIN, Z. physikal. Ch. 122, 39. 1926.

den theoretischen Erwartungen, die Temperaturabhängigkeit der heterogenen Reaktion sehr gross und liegt in dem Sinn, dass die Hemmung der Reaktion mit steigender Temperatur abnimmt. Beim Bromamin hat die Temperaturabhängigkeit das entgegengesetzte Vorzeichen: Die Hemmung wächst mit steigender Temperatur. Dies geht aus Tabelle 15 hervor; in ihr sind die Konstanten der heterogenen Reaktion in der gleichen Weise berechnet wie in Tabelle 14.

Tabelle 15. Vergleich der homogenen und heterogenen Reaktion beim β-Bromäthylamin in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. $m = 3$.

t	(Bromamin)$_a$	k_{het}	k_{hom}	$\frac{k_{\text{hom}}}{k_{\text{het}}}$
0	0·017	0·0004	0·00075	1·9
15	0·019	0·003	0·0076	2·5
24·85	0·029	0·010	0·035	3·5

Man könnte einwenden, die besondere Art, in der man die Konstante k_{het} berechnet hat, täusche einem dies Verhalten vor. Dies trifft aber nicht zu. Die Abnahme der Hemmung mit wachsender Temperatur wird auch dann eindeutig erhalten, wenn man etwa die Zeiten der halben Umsetzung miteinander vergleicht.

Dies eigentümliche Verhalten rührt nun daher, dass sich die Reaktion beim Bromamin im Gegensatz zu der beim *PhCl* merklich, wenn nicht ausschliesslich, in der Grenzfläche abspielt, nicht im homogenen System. Man wird zu diesem Schluss allein schon durch das entgegengesetzte Vorzeichen der Temperaturabhängigkeit gedrängt. Denn wenn wie beim *PhCl* nur die in die Lösung gelangenden Moleküle umgelagert werden, so ist eine starke Abnahme der Hemmung mit wachsender Temperatur notwendig zu erwarten. Aber auch folgende wichtige Erfahrung ist mit dem Schluss, dass sich beim Bromamin die Reaktion an der Kohle abspielt, gut im Einklang. Bei grossen Kohlemengen, also relativ wenig dichter Belegung der Adsorptionsschicht, kann man natürlich mit erheblicher Wahrscheinlichkeit damit rechnen, dass sich der Vorgang wirklich vor allem in der Adsorptionsschicht abspielt. Man kann dann auf die Konstanten erster Ordnung, für einen gegebenen Umsatz berechnet, die ARRHENIUSsche Gleichung

$$\ln k_{\text{het}} = -\frac{A}{T} + B$$

anwenden. Sie bewährt sich befriedigend, wie Tabelle 16 lehrt. Die Konstanten k_{het} beziehen sich auf einen Umsatz von 50%.

Tabelle 16. Gültigkeit der ARRHENIUSschen Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der durch Kohle gehemmten Umwandlung des β-Bromäthylamins in alkalischer Lösung. $m = 4$. $(\text{Bromamin})_a \simeq 0.02$. $(NaOH)_0 = 0.20$. $A = 9707$. $B = 27.90$.

t	T	k_{het} (beob.)	k_{het} (ber.)
0	273	0·00046	0·00046
15	288	0·0030	(0·0030)
24·85	297·85	0·0090	0·0091

Die Konstante A ist deutlich kleiner als die der homogenen Reaktion, 9630 gegen 12480 cal. Nun zeigt sich, dass ganz allgemein die Konstante A bzw. die ihr proportionale Aktivierungswärme[1]) $Q = R \cdot A$, in organischen Lösungsmitteln kleiner ist als in Wasser und zwar um einen Betrag Δ; dieser ist praktisch dem gleich, den man beim Vergleich der Reaktion an Kohle mit der in wässeriger Lösung erhält. In Tabelle 17 findet man die entsprechenden Zahlenangaben, die dies beweisen.

Tabelle 17. Aktivierungswärme des Ringschlusses unter verschiedenen Bedingungen.

Reagierender Stoff	Lösungsmittel	Q (in kcal)	Δ
β-Bromäthylamin	Wasser[2])	25	
„	Wasser mit 25 bis 50 Molprozent Methanol[2])	20·1	4·9
„	Kohle ($a \simeq 0.02$; $m = 4$)	19·3	5·7
ε-Chloramylamin[3])	Wasser	20·9	
„	Tetrachloräthan (mit Wasser gesättigt)	14·5	6·4
„	Benzol (mit Wasser gesättigt)	15·2	5·7

Die Umlagerung des Bromamins an Kohle verhält sich demgemäss so, als reagiere der Stoff in einem anderen nichtwässerigen Lösungsmittel, was wohl eindeutig dafür spricht, dass sich die Reaktion wirklich in der Adsorptionsschicht abspielt.

Die Beziehung zwischen den Q-Werten wird verständlich, wenn man bedenkt, dass sich der Halogenwasserstoff nur dann abspaltet,

---

[1]) Es ist freilich folgendes zu bedenken: bei der heterogenen Reaktion braucht die Grösse Q nicht der wahren Aktivierungswärme gleich zu sein. [2]) FREUNDLICH und KROEPELIN, loc. cit., S. 198. [3]) FREUNDLICH und KRESTOVNIKOFF, Z. physikal. Ch. **76**, 79. 1911. FREUNDLICH und Frl. RICHARDS, loc. cit., S. 181.

wenn sich Aminogruppe und Halogen genügend stark nähern. Anscheinend sind die reagierenden Gruppen in wässeriger Lösung von Hydrathüllen umgeben, die einen von der Kettenlänge unabhängigen gleichen Betrag der Aktivierungswärme erfordern. In der Adsorptionsschicht an der Kohle fehlen diese Hydrathüllen, ebenso wie in organischen Lösungsmitteln.

Die sehr viel geringere Ringschlusswahrscheinlichkeit an Kohle kommt übrigens auch in dem grossen Unterschied der B-Werte — 27·9 an Kohle, gegen 38·5 in homogener Lösung — zum Ausdruck. Die so gekennzeichnete Hemmung ist tatsächlich beträchtlich, wenn man bedenkt, dass $B = \ln \beta$ ist, wo β die sogenannte Aktionskonstante bedeutet. Der Unterschied zwischen 38·5 und 27·9 ergibt einen Unterschied der β-Werte von fast 5 Zehnerpotenzen. Dieser starken Hemmung wirkt die Verkleinerung des Q-Wertes bei der heterogenen Reaktion entgegen.

Der kleinere A-Wert der im heterogenen System sich abspielenden Reaktion bedingt ohne weiteres, dass die Hemmung mit steigender Temperatur anwächst. Die $\ln k - \frac{1}{T}$-Geraden liegen ja so, dass die mit dem kleineren A mit wachsender Temperatur weniger steil ansteigt als die mit dem grösseren A. Dies hat notwendig zur Folge, — wenn, wie hier, die der heterogenen Reaktion zugehörenden Werte unterhalb denen liegen, die der homogenen zugehören — dass die k-Werte bei höherer Temperatur einen grösseren Abstand voneinander haben, d. h. die Hemmung wächst mit steigender Temperatur.

— Es sei übrigens noch folgendes bemerkt: Die Verschiedenheit im Mechanismus der Reaktion beim Bromamin und beim *PhCl* steht nicht etwa im Widerspruch damit, dass in beiden Fällen, wie schon erwähnt, die Konstanten erster Ordnung ein ziemlich ähnliches Verhalten zeigen. Der Einfluss der verschieden starken Bindung der Adsorptionsschichten und der der Inhomogenität des Adsorbens muss sich in ähnlicher Weise geltend machen, mag sich der Stoff in der Adsorptionsschicht umlagern, wie beim Bromamin, oder in der Lösung wie beim Phenylamin. —

Wir wissen also jetzt, dass beim β-Bromäthylamin sowohl die Ringbildung wie die Ringsprengung an der Kohle vor sich geht. — Für die Ringsprengung folgt dies allein schon daraus, dass sie ja im heterogenen System beschleunigt wird. — Hier darf man also vielleicht die von Freundlich und Juliusburger gemessene Gleich-

gewichtsverschiebung[1]) in neutraler Lösung, bei der wirklich das Gleichgewicht zugunsten des kapillaraktiveren Bromamins verschoben war, als eine Bestätigung des Satzes von J. J. THOMSON ansehen. Unsere Erfahrungen mit dem Phenylamin lehren aber, dass eine Reaktion ein durchaus ähnliches Verhalten zeigen kann, obwohl andere Ergebnisse zwingend dafür sprechen, dass sich jedenfalls die eine Reaktion, die Ringbildung, gar nicht an der Kohle abspielt, sondern in der Lösung: ein Zeichen, wie mannigfaltig die Möglichkeiten sein können und wie vorsichtig man mit seinen Schlussfolgerungen sein muss.

Zusammenfassung.

1. Die Adsorptionsisotherme des β-Phenyl-β-chloräthylamin-Chlorhydrats wurde bei zwei Temperaturen gemessen. Das Salz wird an Blutkohle weitgehend polar adsorbiert und zwar wird das Kation stärker aufgenommen als das Anion. Ein gleiches Verhalten, wenn auch weniger ausgeprägt, wird am β-Bromäthylamin-Bromhydrat beobachtet. Auf Grund der vielfach vorhandenen Antibasie zwischen Adsorbierbarkeit und Löslichkeit lässt sich folgern, dass das β-Phenyl-β-chloräthylamin stärker adsorbiert wird als das Styrolimin.

2. Die Umwandlung des β-Phenyl-β-chloräthylamins zu Styrolimin-Chlorhydrat wird an der Kohle sehr stark gehemmt. Die bei 25° in homogener alkalischer Lösung völlig unbeständige Base, deren mittlere Lebensdauer dort nur etwa 4 Minuten beträgt, hat an der Kohle eine so stark erhöhte Lebensdauer, dass in einem halbquantitativen Versuch nach 18 Stunden durch Auswaschen mit Alkohol noch etwa 15% der Ausgangsmenge an der Kohle nachgewiesen werden konnte.

3. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der an Kohle adsorbierten Base in alkalischer Lösung wurde bei 25° in ihrer Abhängigkeit von der Anfangskonzentration und der Grösse der Kohlenoberfläche bestimmt. Bei gleicher Kohlenmenge sinkt die Konzentration mit wachsender Anfangskonzentration rascher ab, bis sie einen von der Anfangskonzentration unabhängigen Grenzwert erreicht hat. Von dieser Konzentration an verläuft die Reaktion nach der ersten Ordnung. Um diese Konstante handelt es sich, wenn im folgenden von der Konstante der heterogenen Reaktion die Rede ist.

---

[1]) Nach FREUNDLICH und SALOMON (loc. cit., S. 179) bestehen gegen diese Messungen in homogener Lösung nicht so starke Bedenken, wie früher angenommen wurde. Freilich wäre es erwünscht zu wissen, ob nicht auch dieses Gleichgewicht stark p_H-abhängig ist wie das der phenylsubstituierten Stoffe.

4. Bei (nahezu) gleicher Anfangskonzentration nimmt die Hemmung der Reaktion mit steigender Kohlenmenge stark zu. Die Konstante der heterogenen Reaktion ist bei 0·5 g Kohle auf 100 cm³ Lösung 10 mal kleiner als die Konstante der homogenen Reaktion, während sie bei 3 g Kohle und sonst gleichen Bedingungen 50 mal kleiner ist.

5. Die Temperaturabhängigkeit der heterogenen Reaktion wurde zwischen 0° und 37° bei verschiedenen Temperaturen unter vergleichbaren Bedingungen gemessen. Zwischen 25° und 37° nimmt die Hemmung stark ab; die Konstante der heterogenen Reaktion ist bei 25° etwa 70 mal kleiner als die der homogenen Reaktion, bei 37° nur etwa 20 mal kleiner. Zwischen 0° und 25° ändert sich die Hemmung nicht stark.

6. Die unter 1 bis 5 beschriebenen Ergebnisse lassen sich am besten durch folgenden Mechanismus erklären: Die ausgesprochene Orientierung des bei kleinen adsorbierten Mengen in monomolekularer Schicht aufgenommenen β-Phenyl-β-chloräthylamins bedingt, dass sich die reagierenden Gruppen, Halogen und Amin, nur selten berühren und praktisch nicht reagieren. So reagieren wahrscheinlich nur die Moleküle, die infolge der Wärmebewegung in das Innere der Flüssigkeit gelangen. Dies bedingt den grossen Temperaturkoeffizienten der Hemmung. Bei grösseren adsorbierten Mengen sind multimolekulare Adsorptionsschichten möglich. Ihr Vorhandensein und die Inhomogenität der Kohleoberfläche sind wohl die Ursache für die unter 3 und 4 beschriebene Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration und der Grösse der Kohleoberfläche.

7. Die Gegenreaktion, die Bildung des β-Phenyl-β-chloräthylamins aus dem Styrolimin in *HCl*-haltiger Lösung wird an der Kohle beschleunigt.

8. In neutraler Lösung ist das Gleichgewicht β-Phenyl-β-chloräthylamin $\rightleftarrows$ Styrolimin-Chlorhydrat an der Kohle stark zugunsten des Phenylamins verschoben; die Abnahme der Cl'-Ionenkonzentration entspricht nur einer Umwandlung von 10 bis 30 % des Phenylamins, während in homogener Lösung unter vergleichbaren Bedingungen etwa 85 % umgewandelt werden.

9. Die von Freundlich und Juliusburger untersuchte Reaktion der nicht phenylsubstituierten Verbindungen: β-Bromäthylamin → Dimethylenimin-Bromhydrat an Kohle verhält sich in einem charakteristischen Punkt durchaus verschieden von der bisher besprochenen Reaktion. Der Temperaturkoeffizient hat das umgekehrte Vorzeichen,

die Hemmung an der Kohle wächst mit steigender Temperatur. Es rührt dies daher, dass sich beim Bromäthylamin die Reaktion wirklich an der Kohlenoberfläche abspielt, nicht in der homogenen Lösung. Im Einklang damit ist die Konstante A der Arrheniusschen Gleichung bei der heterogenen Reaktion merklich kleiner als bei der homogenen und zwar um einen Betrag, wie man ihn bei den A-Werten dieser Reaktion und anderer ähnlicher Ringschlüsse in organischen Lösungsmitteln findet.

10. Der Ringschluss des β-Bromäthylamins wird an der Kohle weit schwächer gehemmt als der des β-Phenyl-β-chloräthylamins. Bezüglich des zeitlichen Verlaufes der Umwandlung in ihrer Abhängigkeit von der Anfangskonzentration und der Kohlemenge bei konstanter Temperatur ähneln sich beide Reaktionen: Die Konstanten erster Ordnung nehmen im Laufe der Zeit ab und nähern sich schliesslich einem ziemlich konstanten Wert. Dies rührt daher, dass auch dann, wenn sich Reaktionen in der Adsorptionsschicht abspielen, die verschieden feste Bindung der Adsorptionsschichten und die Inhomogenität der Kohlenoberfläche von Einfluss bleiben.

Die Leitfähigkeit von Eisenchlorid in nichtwässerigen Lösungen.

Von

Eugen Wertyporoch und I. Kowalski.

(Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Danzig.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 7. 33.)

Die früher durchgeführten Leitfähigkeits- und Überführungsversuche von Aluminiumchlorid und Aluminiumbromidlösungen in Alkyl- und Acylchloriden wurden auf Lösungen von Eisenchlorid in gleichen Lösungsmitteln übertragen und Vergleiche über[3] die Wirkungsweise des Aluminium- und Eisenhalogenids bei organisch-chemischen Reaktionen angestellt.

In den früheren Arbeiten[1]) wurden die spezifischen Leitfähigkeiten von Aluminiumbromid und Äthylbromid und von Aluminiumchlorid in Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Cyclohexylchlorid, sowie in Acetyl- und Benzoylchlorid gemessen und daraus die molekularen Leitfähigkeiten berechnet. Ausserdem wurden auch Messungen unter Zusatz der entsprechenden Kohlenwasserstoffe und Ketone ausgeführt, weil die bei der Friedel-Craftsschen Reaktion auftretenden Produkte, bestehend aus $AlCl_3$ bzw. $AlBr_3$, aromatischer Kohlenwasserstoff bzw. Keton und Alkyl bzw. Acylchlorid, als Träger der Reaktion anzunehmen sind[2]). Durch Überführungsversuche liess sich die Zusammensetzung der Komplexe ermitteln.

In dieser Arbeit wurden nun Eisenchloridlösungen in Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl-, Hexylchlorid, sowie in Acetyl-, Benzoylchlorid, Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid auf ihr Leitvermögen untersucht. Um die Bildung von komplexen ternären Produkten festzustellen, wurden auch Messungen nach Zusatz von entsprechenden Kohlenwasserstoffen und Ketonen ausgeführt.

Ausserdem wurden Leitfähigkeitsmessungen mit $AlCl_3$ in Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- und Hexylchlorid ausgeführt, die in der letzten Arbeit[1]) nicht berücksichtigt waren.

---

[1]) E. Wertyporoch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1370. 1931. [2]) Wertyporoch und T. Firla, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 390. 1932. Lieb. Ann. **500**, 287. 1933. A. Wohl und E. Wertyporoch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1368. 1931. [3]) Wertyporoch und Firla, loc. cit.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden sorgfältigst gereinigte Präparate benutzt. Die Flüssigkeiten Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl-, Hexylchlorid wurden mehrere Male mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet, zuerst im Birektifikator, dann aus einer Glasapparatur destilliert, wobei für die Messungen nur die Mittelfraktion verwendet wurde. Acetyl-, Benzoylchlorid, Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid wurden zweimal im Vakuum (18 mm) destilliert. Eisenchlorid sublimiert (Kahlbaum) wurde zweimal im Vakuum sublimiert und als harte Blättchen erhalten.

Messungen.

Die Ausführung zahlreicher Messungen war mit grossen Schwierigkeiten verbunden, weil Eisenchlorid sehr hygroskopisch und ausserdem in Alkylchloriden nur in sehr kleinen Mengen (bis 40 mg pro 10 cm³) löslich ist. Diese kleinen Mengen wurden in Reagensröhrchen verteilt und auf einmal zum Chlorid zugesetzt; die Auflösung erfolgte in 2 bis 3 Stunden. Einfacher liess sich die Messung ausführen, indem bei 0° konzentrierte Lösungen von $FeCl_3$ in Alkylchloriden hergestellt und nach passender Verdünnung möglichst bald gemessen wurde. Bei längerem Stehen, besonders bei Gegenwart vom Bodenkörper (festes $FeCl_3$) traten Veränderungen in der Lösung ein, die durch die Bildung von ungesättigten Verbindungen und nachherige Kondensation verursacht wurden; die so gemessenen Werte liegen drei- bis viermal höher (vgl. Tabelle 1a). Ebenso erhöhend auf die Leitfähigkeit wirken Spuren von Feuchtigkeit. Sämtliche Zahlenwerte sind Mittelwerte einiger Versuche. Für jede Messung wurde 10 cm³ Lösungsmittel verwendet.

Eisenchlorid bildet auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen bei 440° C (in Dampfform) Doppelmoleküle $FeCl_3$. In nicht wässerigen Lösungen, in welchen das Molekulargewicht von Eisenchlorid gemessen wurde, hat TIMMERMANS[1]) je nach der Konzentration von $FeCl_3$ polymerisierte Moleküle nachgewiesen, wobei in verdünnten Lösungen die gefundenen Werte dem Fe_2Cl_6 sehr nahe liegen.

Auch nach E. BECKMANN[2]) ist das Molekulargewicht von $FeCl_3$ von äusseren Bedingungen abhängig, so dass unter gewissen Umständen die Existenz von Fe_2Cl_6-Molekülen mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, wie diese zwei Beispiele zeigen.

In Benzophenon ($FeCl_3$ Molekulargewicht 162˙23).

In 100 g Lösungsmittel	0˙659 g	1˙036 g $FeCl_3$
Molekulargewicht	289˙35	210.

In Nitrobenzol.

In 100 g Lösungsmittel	1˙4792 g	3˙0566 g $FeCl_3$
Molekulargewicht	316˙9	203.

Nach diesen Ausführungen kann man in nicht wässerigen Lösungen die Existenz des Eisenchlorids als eines Autohalogensalzes $Fe\left[\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\!>\!FeCl_3\right]$ annehmen.

---

[1]) TIMMERMANS, Bl. soc. chim. Belg. **20**, 21. 1906. [2]) E. BECKMANN, Z. physikal. Ch. **46**, 860f. 1903.

A. Alkylchloride.

Das gereinigte Äthylchlorid leitet nicht ($\varkappa < 10^{-9}$). Beim Zusatz von Eisenchlorid wächst die spezifische Leitfähigkeit mit steigender Konzentration sehr langsam auf $4·76 \cdot 10^{-6}$ für 0·27 %ige Lösung (Löslichkeitsgrenze). Die Auflösung dieser $FeCl_3$-Menge erfordert bei 0° 2 bis 3 Stunden, wobei die zuerst hellgelb gefärbte Flüssigkeit intensiv gelb wird. Beim Stehen (14 Stunden) nimmt die Leitfähigkeit schwach zu und es tritt eine schwache HCl-Entwicklung auf. Die Zunahme der Leitfähigkeit lässt sich auf die Bildung von kleinen Mengen ungesättigter Verbindungen, die aus C_2H_5Cl durch HCl-Abspaltung entstehen können, zurückführen, nachdem sie in das Kation eingelagert wurden.

Die molare Leitfähigkeit ist im Gegensatz zu $AlCl_3$-Lösungen in Äthylchlorid ($\approx$ 0·1), bei Eisenchloridlösungen höher ($\approx$ 0·5) und nimmt mit der Konzentration schwach ab; sie lässt sich aber wegen der geringen Löslichkeit von $FeCl_3$ nur in sehr kleinem Konzentrationsgebiet bis 0·0166 Mol/Liter bestimmen (gegenüber 0·25 Mol/Liter bei $AlCl_3$).

Die schwache Abnahme der molaren Leitfähigkeit mit der Konzentration lässt sich so erklären, dass Eisenchlorid nur zum Teil als Autokomplex, der durch Solvatbildung in die ionisierte Form

$$[(Fe(C_2H_5Cl)_n] [FeCl_6]$$

übergehen kann, vorhanden ist und dass mit ihm im Gleichgewicht das normale Salz vorliegt und die übliche Erscheinung beim Verdünnen der Normalelektrolyte, die Zunahme der molaren Leitfähigkeit, auftritt.

Das gereinigte Äthylbromid leitet nicht. Beim Zusatz von Eisenchlorid tritt eine schwache gelbe Trübung auf (bei 0·0117 Mol/Liter), dann wird die Lösung klar gelb-rot und schliesslich entsteht eine intensiv rotbraune Flüssigkeit. Konzentrierte Lösung 0° C enthält 0·94 % $FeCl_3$ und besitzt $\varkappa = 3·68 \cdot 10^{-5}$. Im mittleren Konzentrationsgebiet von 0·015 bis 0·05 Mol/Liter ist die molare Leitfähigkeit praktisch konstant (0·25), so dass die Existenz der beständigen Autokomplexe mit stark eingelagertem Äthylbromid anzunehmen ist. Dass Äthylbromidlösungen von Eisenchlorid kein einfaches $FeCl_3$ enthalten, beweist ausser einer intensiven Färbung der Lösung auch die Tatsache, dass die rotbraune Lösung beim Schütteln mit Wasser nur sehr langsam Eisenchlorid abgibt und farblos wird.

Tabelle 1. Alkylchloride $+ FeCl_3$.

C in Mol/Liter	V in Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\varkappa$/Mol
I. Äthylchlord			
0·0056	180·0	38·0	0·68
0·0083	120·1	43·0	0·52
0·0166	60·1	47·6	0·29
Ia. Äthylbromid			
0·0030	337·5	27·8	0·94
0·0117	85·4	67·0	0·57
0·0203	49·3	68·3	0·34
0·0290	34·5	62·5	0·22
0·0406	24·6	83·3	0·21
0·0579	17·2	368·4	0·64
II. Norm. Propylchlorid			
0·0018	571	88·3	5·04
0·0089	112·7	121·0	1·36
0·0132	75·8	154·3	1·17
0·0264	37·9	172·9	1·52
III. Isopropylchlorid			
0·0009	1087	61·8	6·70
0·0044	225	211·3	4·76
0·0065	153·1	249·2	3·77
0·0095	105·3	359·0	3·78
0·0191	52·3	548·3	2·87

C in Mol/Liter	V in Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\varkappa$/Mol
IV. Norm. Butylchlorid			
0·0072	138·8	10·0	0·14
0·0115	86·9	30·3	0·26
V. Isobutylchlorid			
0·0040	250·0	7·6	0·19
0·0088	113·6	13·1	0·15
0·0188	53·1	20·3	0·11
0·0261	38·3	30·5	0·12
0·0336	29·4	30·5	0·09
VI. Norm. Amylchlorid			
0·0044	227·2	5·4	0·12
0·0091	109·8	13·1	0·14
0·0125	80·0	30·4	0·24
0·0187	53·4	38·7	0·21
VII. Isoamylchlorid			
0·0016	625·0	—	—
0·0078	126·9	20·1	0·26
0·0115	86·9	24·8	0·21
0·0160	62·5	54·2	0·34
0·0198	50·5	41·3	0·20
VIII. Norm. Hexylchlorid			
0·0028	357·1	15·3	0·54
0·0104	96·1	59·9	0·57

In der Tabelle bedeutet C die Konzentration in Mol pro Liter, V sind Verdünnungen in Litern pro Mol, $\varkappa$ ist die spezifische Leitfähigkeit, $\varkappa$/Mol die molare Leitfähigkeit.

Sorgfältig gereinigtes Propylchlorid zeigt keine Leitfähigkeit. Die hier sehr stark zurückgehaltenen Alkoholspuren müssen durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser (10 bis 12 mal) entfernt werden. Die Auflösung von $FeCl_3$ erfolgt etwas schneller als beim Äthylchlorid oder -bromid. Bei Zusatz von wenig $FeCl_3$ tritt schwache Trübung auf, die dann verschwindet. Die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv gelb, entwickelt beim Stehen HCl und wird dunkelbraun, wobei Kondensationsprodukte entstehen. Es lassen sich Konzentrationen bis 0·026 Mol/Liter erreichen; diese Lösung mit 0·43 % $FeCl_3$ hat $\varkappa = 1·72 \cdot 10^{-5}$. Die Leitfähigkeiten erreichen die Grössenordnung der Werte für $AlCl_3$ in gleichen Lösungsmitteln. Beim Stehen scheiden

sich weisse leicht zersetzliche Kristalle aus, die aus Propylchlorid und $FeCl_3$ bestehen. Die molaren Leitfähigkeiten sind, ausser bei sehr grosser Verdünnung, im ganzen Konzentrationsgebiet ziemlich hoch ($\approx 1{\cdot}3$) und praktisch konstant.

Beim Stehen (12 bis 14 Stunden) steigt die spezifische Leitfähigkeit der Eisenchloridlösungen in Propyl- bzw. Isopropylchlorid infolge der Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Einlagerung in das Kation um 25 bis 100% des Anfangswertes, je nach der Menge von $FeCl_3$, an. Die entstehenden leitenden Komplexe aus Propylchlorid, $FeCl_3$ und ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind leichter löslich, so dass in Isopropylchlorid beim Stehen bis 0·08 Mol/Liter $FeCl_3$ sich auflösen.

Isopropylchlorid muss ebenso wie *n*-Propylchlorid sorgfältig gereinigt werden und hat dann keine Eigenleitfähigkeit ($\varkappa < 10^{-9}$). Die Lösungen von $FeCl_3$ sind hellgelb und dunkeln beim Stehen nach. Konzentrierte Lösung (0° C) hat 0·31% $FeCl_3$ und besitzt viel stärkere spezifische Leitfähigkeit $\varkappa = 5{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$ als die von *n*-Propylchlorid. Beim Stehen fällt ein kristallinischer Niederschlag aus. Die molaren Leitfähigkeiten nehmen mit der Konzentration stark ab, so dass die Eisenchloridlösung in diesem Falle sich mehr als Normalelektrolyt verhält.

Reines Butyl- und Isobutylchlorid leiten nicht. Das zugesetzte Eisenchlorid löst sich in ganz kleinen Mengen mit gelber Farbe auf, die dann bei weiterem Zusatz von $FeCl_3$ in Rotbraun übergeht. Es lösen sich in Butylchlorid 0·19% $FeCl_3$. $\varkappa = 3{\cdot}03 \cdot 10^{-6}$. Im Isobutylchlorid sind 0·55% $FeCl_3$ löslich, wobei $\varkappa = 3{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$ beträgt. Beim Stehen fällt aus Eisenchloridlösungen in Butylchlorid ein weisses kristallinisches Additionsprodukt aus, das nicht untersucht wurde. Bei den beiden Butylchloriden steigen beim Stehen (0° C) die spezifische Leitfähigkeit an, wobei ähnlich wie bei den Propylchloriden $\varkappa$ beim Isobutylchlorid dreimal so gross ist wie bei der *n*-Butylchloridlösung. Ein Beweis, dass der tertiär gebundene Wasserstoff im Isobutylchlorid schneller mit dem benachbarten Cl als HCl abgespalten wird, als das sekundär gebundene H-Atom im *n*-Butylchlorid, wobei die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sich in das komplexe Kation einlagern.

Reines Amyl- und Isoamylchlorid besitzt keine spezifische Leitfähigkeit $\varkappa > 10^{-9}$. Die beiden Halogenide lösen 0·30% $FeCl_3$ auf, wobei die Lösungen kirschrote Farbe annehmen. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind praktisch gleich 3·87 bzw. $4{\cdot}13 \cdot 10^{-6}$. Ebenso sind die

molaren Leitfähigkeiten in diesem kleinen Konzentrationsbereich für Amylchlorid 0·1, für Isoamylchlorid 0·2 und für jedes Chlorid sind sie konstant.

Das sorgfältig gereinigte *n*-Hexylchlorid leitet nicht. Eisenchlorid löst sich sehr schwer unter Dunkelrotfärbung der Flüssigkeit auf. Die Höchstmenge beträgt 0·17 %, die spezifische Leitfähigkeit ist $\varkappa = 6{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$.

In der Tabelle 1a sind die spezifischen und molaren Leitfähigkeiten für Eisenchloridlösungen, nach 24stündigen Stehen gemessen, angegeben. Wegen der Einlagerung der ungesättigten $\varkappa$-Werte in das komplexe Kation liegen die Werte höher, als bei frisch hergestellten Lösungen. In Isochloriden löst sich mehr Eisenchlorid auf und die Lösungen leiten besser, als die der normalen Chloride. Am leichtesten werden *n*-Propyl-, Isopropyl- und Isobutylchlorid durch $FeCl_3$ unter Bildung von Kondensationsprodukten (9 bis 12 %) angegriffen.

Tabelle 1a. Lösungen von $FeCl_3$ in Chloriden nach 24 Stunden Stehen bei 0° C.

Substanz	C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\varkappa$/Mol
Äthylchlorid	0·0125	182·7	1·40
Norm. Propylchlorid . . .	0·0118	508·0	4·22
„ „ . . .	0·0158*	620·0	3·91
Isopropylchlorid	0·0137	2165	15·80
„	0·0820*	5580	6·80
Norm. Butylchlorid	0·0071	49·7	0·70
„ „	0·0150*	76·7	0·51
Isobutylchlorid	0·0081	123·0	0·15
„	0·0238*	525·0	2·17
Norm. Amylchlorid	0·0106	57·0	0·53
Isoamylchlorid	0·0119*	142·9	1·20
Cyclohexylchlorid	0·0200	121·2	0·61
Acetylchlorid	0·0643	47370	73·67
„	0·1320	76350	57·84
„	0·2787	146500	52·54
Benzoylchlorid	0·0256	2180	8·51
„	0·1250	5968	4·77
„	0·2812	12500	4·44

* Konzentrierte Lösung.

Einfluss von Zusätzen auf die Leitfähigkeit von $FeCl_3$-Lösung in Äthylchlorid.

1. Benzolzusatz. Die Eisenchloridlösungen in Äthylchlorid oder Bromid entwickeln nach Zusatz von Benzol allmählich HCl bzw. HBr und es entstehen in ganz kleinen Mengen Äthylbenzole. Die Leit-

fähigkeit ist viel stärker als bei reinen $FeCl_3$-Äthylchloridlösungen; sie nimmt um das 2 bis 3fache des Anfangswertes zu und es wird viel mehr $FeCl_3$ aufgelöst, als ohne Benzolzusatz, was auf die Bildung einer komplexen Verbindung hindeutet.

Wie schon bei Aluminiumchloridlösungen in Äthylchlorid ausführlich besprochen wurde, entspricht die Steigerung der Leitfähigkeit dem Übergang des Pseudosalzes aus der organischen und Aluminiumhalogenverbindung in ein normales Salz durch Einlagerung ungesättigter bzw. aromatischer Kohlenwasserstoffe in ein gemeinsames Kation. Da aber Eisenchloridlösungen in Äthylchlorid infolge unter HCl-Abspaltung vor sich gehender Bildung von Äthylenverbindungen nicht stabil sind, und nur zum Teil als Autokomplexe vorliegen, kommt hier eine Verdrängung der schon in Einlagerungskomplexe übergeführten Äthylenverbindungen durch Benzol in Frage, und damit auch viel geringere Steigerung der Leitfähigkeit.

Lösungsmittel in cm³	$FeCl_3$ in g	Benzol in cm³	Anfang $\varkappa$	End $\varkappa$ nach 4 Stunden	Zunahme
20 cm³ · C_2H_5Cl	0·0975	5	$3·68 \cdot 10^{-5}$	$4·15 \cdot 10^{-5}$	1·1
20 „ · C_2H_5Cl	1·8 [1]	1	$3·68 \cdot 10^{-5}$	$7·41 \cdot 10^{-5}$	2·0
20 „ · C_2H_5Cl	4·8 [1]	1	$3·68 \cdot 10^{-5}$	$1·10 \cdot 10^{-4}$	3·0
20 „ · C_2H_5Cl	6·4 [1]	1	$3·68 \cdot 10^{-5}$	$7·83 \cdot 10^{-5}$	2·1

2. Hexaäthylbenzolzusatz. Zu einer Lösung von 0·0134 Mol/Liter $FeCl_3$ in Äthylchlorid, wurde Hexaäthylbenzol in gleicher molarer Menge zugesetzt. Wegen der geringen Löslichkeit von Eisenchlorid in Äthylchlorid, lässt sich hier nicht so wie bei dem viel leichter löslichen $AlCl_3$ bzw. $AlBr_3$ die Leitfähigkeitszunahme in einem grösseren Konzentrationsbereich messbar verfolgen, und die Leitfähigkeiten sind dementsprechend klein. Da auch hier wie beim Benzol die Verdrängungserscheinungen in Frage kommen, sind die Zunahmen mit der Zeit gering (0° C).

Anfangs	Endleitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^7$	Zunahme	Zeit
45·0	51·0	1·1	nach Zusatz von Hexaäthylbenzol
	76·5	1·7	nach 10 Minuten
	76·8	1·7	nach 2½ Stunden
	54·1	1·2	nach 24 Stunden

[1]) In 20 cm³ C_2H_5Cl sind etwa 0·1 g $FeCl_3$ löslich; der Rest bleibt als Bodenkörper ungelöst zurück.

Nach längerem Stehen der Lösung fällt ein Niederschlag aus.

Bei Anwendung von **Äthylbromid** als Lösungsmittel sind die Leitfähigkeitszunahmen ebenso gross wie bei Äthylchlorid. Zu einer Lösung von 0·0360 Mol/Liter $FeCl_3$ wurde Hexaäthylbenzol zugesetzt (0°). Anfangsleitfähigkeit $2·47 \cdot 10^{-5}$.

	End-$\varkappa$	Zunahme
+ 0·020 Mol Hexaäthylbenzol	$4·09 \cdot 10^{-5}$	1·5
+ 0·044 „ „	$4·36 \cdot 10^{-5}$	1·7
Nach 24 Stunden	$3·00 \cdot 10^{-5}$	1·2

Beim Stehen fällt ein Niederschlag aus, bestehend aus $FeCl_3$ + Hexaäthylbenzol, und K nimmt ab.

Ebensolche kleine Leitfähigkeitszunahmen wurden schon bei Propyl- und Isopropylchloridlösungen von $AlCl_3$ nach Zusatz von entsprechenden Propylbenzolen[1]) festgestellt.

Tabelle 2. Alkylchloride + $AlCl_3$.

C in Mol/Liter	V in Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\varkappa$/Mol	C in Mol/Liter	V in Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\varkappa$/Mol
Norm. Butylchlorid				Isobutylchlorid			
0·1043	9·1	64·3	0·62	0·0015	666·7	1·6	0·1
0·1973	5·1	4546	2·30	0·0595	16·8	651·7	1·1
0·2275	4·4	4825	2·12	0·1901	5·25	4435	1·37
0·4240	2·35	10887	2·56	0·3232[4])	3·10	4365	2·35
Norm. Amylchlorid				Isoamylchlorid			
0·0072	138·9	—	—	0·0042	238·1	3·4	0·08
0·1043[2])	9·1	642·7	0·62	0·0450	22·2	99·8	0·22
				0·2424	4·13	1276	0·52
Norm. Hexylchlorid							
0·0025	400	—	—				
0·0182	54·9	1·3	0·08				
0·0546[3])	18·3	60·7	0·11				

In Anlehnung an die Leitfähigkeitsmessungen in Äthyl- und Propylchlorid mit Aluminiumchlorid wurden noch die Lösungen von $AlCl_3$ in höheren Chloriden, wie Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- und Hexylchlorid untersucht.

Die Leitfähigkeitsmessungen konnten nur in ganz kleinen Konzentrationen ausgeführt werden, weil beim Zusatz von $AlCl_3$ an der Berührungsfläche des Lösungsmittels mit $AlCl_3$ unter Erwärmung sehr heftige HCl-Entwicklung unter Bildung von Kondensationsprodukten einsetzte, und in dem Masse, wie die Kondensations-

---

[1]) Wertyporoch und Firla, loc. cit. [2]) Es tritt nach weiterem Zusatz von $AlCl_3$ eine heftige Reaktion unter HCl Entwicklung ein. [3]) Es fällt ein öliger Niederschlag aus. [4]) Es fällt ein Öl aus. $\varkappa$ des Öles $9·32 \cdot 10^{-5}$.

produkte sich bildeten, die zuerst gelben Lösungen immer rötlicher wurden und schliesslich gelbrote Färbung annahmen. Die Reaktionsheftigkeit steigt mit zunehmendem Molekulargewicht proportional an, wobei beim Isoamyl- und Hexylchlorid eine konzentrierte $AlCl_3$-Lösung als ölige Schicht ausfällt. Aus der Oberfläche dieser Schicht entwickelt sich HCl unter Bildung von ungesättigter Kohlenwasserstoffen, die durch Einlagerung in das Komplex eine starke Leitfähigkeitszunahme verursachen.

B. Säurechloride.

Acetylchlorid und Benzoylchlorid besitzen je nach dem Reinheitsgrad eine geringe spezifische Leitfähigkeit; bei 18° C in unserem Falle $\varkappa = 1{\cdot}86$ bzw. $1{\cdot}04 \cdot 10^{-6}$. Diese Werte wurden bei den folgenden Berechnungen abgezogen. Eisenchlorid löst sich in Acetylchlorid mit hellgelber, in Benzoylchlorid zuerst mit rotoranger, bei grösserer Konzentration mit rotbrauner Farbe sehr leicht auf. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind für

Benzoylchlorid		Acetylchlorid	
2·3% $FeCl_3$	$\varkappa$ $5{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$	2·7% $FeCl_3$	$\varkappa$ $5{\cdot}19 \cdot 10^{-3}$
14·2% $FeCl_3$	$\varkappa$ $1{\cdot}83 \cdot 10^{-3}$	14·7% $FeCl_3$	$\varkappa$ $2{\cdot}75 \cdot 10^{-2}$

Da bei diesen Säurechloriden unter starker Färbung ein sehr starkes Leitvermögen ($\varkappa$) auftritt, das beim Benzoylchlorid 26 mal, beim Acetylchlorid 125 mal so gross ist als der für das Äthylchlorid bei 0·009 Mol/Liter gemessene Wert, so kann man schliessen, dass die

Tabelle 3. Säurechloride + $FeCl_3$.

C in Mol/Liter	V in Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\varkappa$/Mol
IX. Benzoylchlorid			
0·00037	2702	154·2	41·6
0·00055	1818	215·0	39·1
0·00111	900·9	313·0	28·2
0·00160	625·0	454·0	28·3
0·00327	305·7	646·1	19·7
0·00493	202·9	841·2	17·0
0·00981	101·9	1203	12·2
0·03783	26·4	2463	6·51
0·07228	13·8	3350	4·63
0·12796	7·70	4833	3·77
0·14771	6·76	5545	3·77
0·32685	3·06	9294	2·85
X. Acetylchlorid			
0·00035	2857	426·2	121·7
0·00068	1470	858·0	126·1
0·00102	980·4	855·9	84·9
0·00204	490·7	1845·4	90·4
0·01420	70·4	7050	49·7
0·02801	35·7	13510	48·3
0·06424	15·5	25504	39·7
0·09667	10·3	36071	37·3
0·16667	6·00	51941	31·1
0·30620	3·28	90125	29·3
0·42747	2·34	149181	34·9
0·90926	1·09	274581	30·2
XI. Benzylchlorid			
0·02194	45·5	35·6	0·16
XII. Benzalchlorid			
0·00820	121·9	19·3	0·24
0·02382	41·9	80·3	0·42
0·04419	22·4	86·4	0·25
XIII. Benzotrichlorid			
0·00897	111·4	10·8	0·12

carbonylhaltigen Halogenverbindungen nicht nur Pseudosalzkomplexe, sondern auch wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Eintritt in das Kation Einlagerungsverbindungen bilden. Dass diese schon vorliegen, zeigt sich beim Zusatz von Acetophenon zu Acetylchlorid bzw. Benzophenon zu Benzoylchlorid, die dem Zusatz von Hexaäthylbenzol beim Äthylchlorid entsprechen; dabei wird die hellgelbe Lösung von $FeCl_3$ in Acetylchlorid nach Zusatz von Acetophenon intensiv kirschrot, die rotbraune Lösung von $FeCl_3$ in Benzoylchlorid nach Zusatz von Benzophenon dunkelrotbraun. Solche Färbungen treten immer bei der Bildung der ternären komplexen Verbindungen bei der FRIEDEL-CRAFTschen Reaktion auf.

20 cm³ Lösungsmittel.

Säurechlorid	$FeCl_3$ in g	Keton in g	$\varkappa$ Anfang	$\varkappa$ Ende	Erhöhung von $\varkappa$
Acetylchlorid	0·9145	Acetophenon 3·03	$1{\cdot}02 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}98 \cdot 10^{-2}$	—
Benzoylchlorid	0·0853	Benzophenon 0·8764	$6{\cdot}10 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}71 \cdot 10^{-4}$	1·5

Beim Acetylchlorid, das selbst sehr hohe Leitfähigkeit besitzt, wird nach Zusatz von Acetophenon zuerst eine Verminderung des Leitvermögens, dann nach einiger Zeit (15 Minuten) die Anfangsleitfähigkeit festgestellt, weil dabei ein Gleichgewicht zwischen Acetylchlorid, $FeCl_3$ und Acetophenon sich einstellt. Beim Benzophenon tritt nach etwa 15 Minuten die Einstellung des Gleichgewichtes und der Leitfähigkeit ein, ein Beweis, dass die Bildung des Komplexsalzes einige Zeit erfordert.

Es ist bekannt, dass auch andere sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole, Aldehyde und Ketone, solche hohen molaren Leitfähigkeiten mit $FeCl_3$ aufweisen.

	V in Mol	$\varkappa$ Mol
Methanol	409·9	89·1
Äthanol	390	21·2
Benzaldehyd	237·1	10·5
Aceton	468	17·28[1]

Ebenso wie im Benzoylchlorid wurden auch die Leitfähigkeiten von $FeCl_3$ in den drei chlorierten Derivaten des Toluols: Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid gemessen[2]). In Benzyl- und Benzotri-

[1]) Vgl. GMELINS Handb. d. anorganischen Chem., Teil B, Eisen. S. 290 bis 309. 1932. [2]) Nach L. KAHLENBERG und A. T. LINCOLN (J. physical Chem. 3, 19. 1899) sollen die Lösungen nicht leiten.

chlorid lassen sich etwa 0·35 % $FeCl_3$ auflösen; bei Zusatz von grösseren $FeCl_3$-Mengen tritt unter HCl-Entwicklung eine energische Reaktion[1]) unter Bildung von Kondensationsprodukten ein. Beim Benzylchlorid fällt dabei ein weisser Niederschlag aus, an dessen Oberfläche HCl-

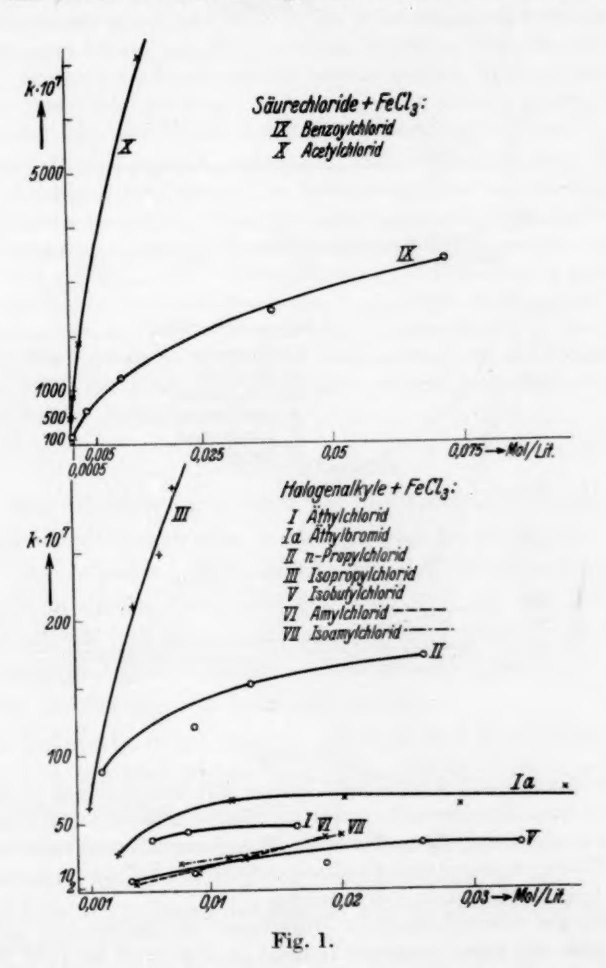


Fig. 1.

Entwicklung einsetzt. Die Lösung in Benzotrichlorid ist kirschrot. In Benzalchlorid lösen sich bis 0·72 % $FeCl_3$ auf und die unter HCl-Entwicklung vor sich gehende Kondensationsreaktion tritt erst bei 100° C ein.

---

[1]) Die Reaktion zwischen $FeCl_3$ und Benzotrichlorid wird eben untersucht.

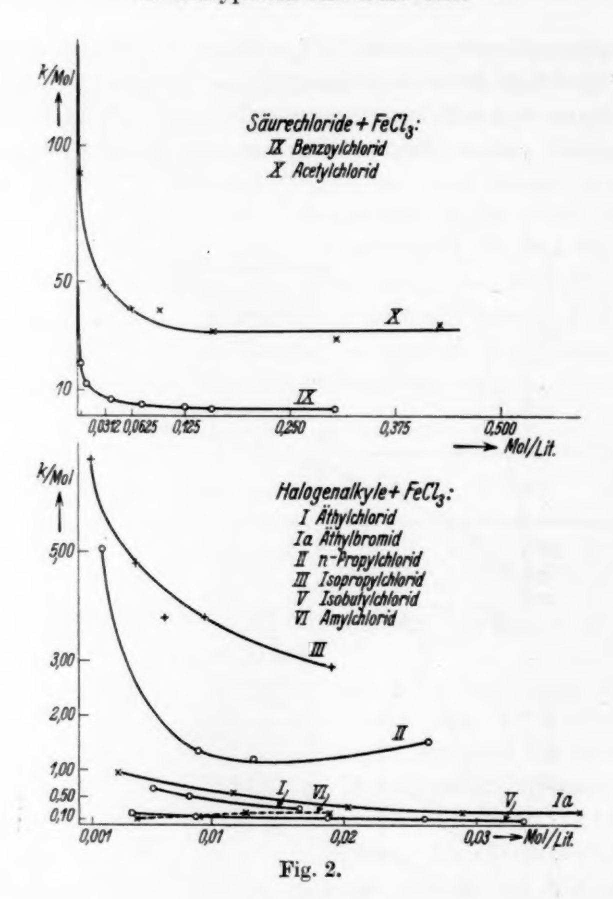


Fig. 2.

Anhang.

Ausser Eisenchlorid wurden auch andere Metallchloride auf Leitfähigkeit in Äthylchlorid bzw. Äthylbromid untersucht. Wegen besserer Löslichkeit für einige Metallchloride wurde Äthylbromid benutzt. Wasserfreies Zinkchlorid, Thalliumchlorid, Thoriumchlorid sind beinahe unlöslich in Äthylbromid und nach dem Digerieren zeigt C_2H_5Br kein Leitvermögen.

Wasserfreies Berylliumchlorid (Kahlbaum) in Äthylbromid gelöst, leitet schwach 0·0080 Mol/Liter (gesättigte Lösung) $\varkappa = 2·05 \cdot 10^{-6}$ bei 18°. Nach Zusatz von Benzol tritt keine Leitfähigkeitszunahme ein. Wasserfreies Zirkonchlorid leitet in Äthylbromid gelöst, bei 0·178 Mol/Liter $\varkappa = 4·95 \cdot 10^{-4}$.

Überführungsversuche.

Wie in den früheren Arbeiten mit $AlCl_3$ bzw. $AlBr_3$ wurde auch hier versucht den Bau des komplexen Salzes durch Überführungsversuche festzustellen. Eine konzentrierte $FeCl_3$-Lösung in Äthylbromid (enthaltend etwa 100 mg $FeCl_3$/10 cm³)

wurde nach Zusatz einer entsprechenden Menge Hexaäthylbenzol der Elektrolyse unterworfen. Die Elektrolyse dauerte 2 und 4 Stunden. Es wurde die gleiche Apparatur wie zu den früheren Versuchen gebraucht. Da die Schichtentrennung bei intensiv rotbrauner Lösung sehr schlecht zu erkennen war, wurde früheren Erfahrungen entsprechend die anodische Schicht (etwa 10 cm³) in einen Messzylinder abgelassen. Die Schichten wurden mit Wasser zersetzt, der Kohlenwasserstoff mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit $NaSO_4$ getrocknet und das Äthylbromid mit Äther abgedampft. Es wurde $^1/_2$ Stunde auf 100° erhitzt und der Kohlenwasserstoff nach Abkühlen im Exsiccator gewogen. In der wässerigen Lösung wurde Eisen nach Oxydation mit HNO_3 und Fällung mit NH_3 gravimetrisch bestimmt.

Bei diesen Untersuchungen zeigten sich grosse Schwierigkeiten, die auf der Eigenschaft der Eisenchloridlösungen in Äthylbromid ohne wie auch nach Zusatz von Hexaäthylbenzol beruhten. Diese Lösungen neigen beim Stehen schon bei 0° C zur Ausscheidung einer kristallinischen Verbindung aus $FeCl_3$ und Hexaäthylbenzol, die mit der Zeit schmierig wird. Durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass bei den oben angeführten Versuchsbedingungen in der kathodischen und anodischen Schicht keine merkliche Verschiebung von Kohlenwasserstoff und Eisen sich feststellen lässt. Die Verluste an Eisen durch Ausscheidung aus der Lösung betragen etwa 30 bis 40%. Die Frage wird noch näher geprüft, weil $FeBr_3$-Lösungen in Äthylbromid bessere Bedingungen bieten.

Zusammenfassung.

1. In den Verdünnungen bis 0·003 Mol/Liter $FeCl_3$ zeigen Äthylchlorid und -bromid schwache, n-Propyl- und Isopropylchlorid starke Zunahme der molaren Leitfähigkeit mit der Verdünnung, so dass Eisenchlorid in diesen Verdünnungen zum Teil wie ein Normalelektrolyt sich verhält und erst in mittleren Konzentrationen (bis 0·03 Mol/Liter beständige Autokomplexe $[Fe(\text{Halogenalkyl})_n]\,[FeCl_6]$ auftreten und molare Leitfähigkeiten konstant bleiben.

2. Bei Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- und Hexylchlorid, treten im ganzen untersuchten Gebiet beständige Autokomplexe auf und die molaren Leitfähigkeiten sind konstant.

3. Konzentrierte Lösungen bei 0° C enthalten folgende $FeCl_3$-Mengen: n-Hexylchlorid 0·10%, Äthylchlorid 0·27%, Amyl- und Isoamylchlorid 0·30%, Isopropylchlorid 0·31%, Propylchlorid 0·43%, Äthylbromid 0·93%.

4. Beim Stehen der Eisenchloridlösungen nehmen die spezifischen und molaren Leitfähigkeiten bei allen Chloriden zu, weil durch HCl-Abspaltung ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, die in das Kation eingelagert werden. Die HCl-Abspaltung und Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit erfolgt viel schneller bei den Isochloriden als bei den primären Chloriden, weil im ersteren Fall das tertiär gebun-

dene H-Atom schneller als das sekundäre mit dem benachbarten Cl als HCl austritt.

4. Benzoylchlorid und Acetylchlorid zeigen durch sehr starke Zunahme der molaren Leitfähigkeit, dass hier mit $FeCl_3$ salzartige Komplexe entstehen, in denen Carbonylverbindungen wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe in das Kation eingelagert sind. Aus den Kurven ergibt sich bei einem Vergleich bei derselben molaren Konzentration von Eisenchloridverbindungen beispielsweise für 0·01 Mol/Liter, dass die molare Leitfähigkeit für Isobutylchlorid : Butylchlorid : Amylchlorid : Isoamylchlorid : Äthylchlorid : Hexylchlorid : Äthylbromid : Propylchlorid : Isopropylchlorid : Benzoylchlorid : Acetylchlorid = 0·15 : 0·20 : 0·20 : 0·25 : 0·45 : 0·55 : 0·65 : 1·25 : 3·75 : 4·00 : 32·0 sich verhalten.

5. In Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid ist Eisenchlorid auch wenig löslich, 0·35% bzw. 0·72% bzw. 0·35% bei 18° C; die Lösungen haben eine kleine molare Leitfähigkeit von etwa 0·2.

6. In $AlCl_3$-Lösungen, in n-Butyl-, Isobutyl-, n-Amyl-, Isoamyl-, n-Hexylchlorid steigen die molaren Leitfähigkeiten mit der Konzentration, weil hier sehr leicht durch HCl-Abspaltung ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, die sich in das Kation einlagern. Bei n-Butyl- und Isobutylchlorid lässt sich die Konzentration 0·3 bis 0·4 Mol/Liter, bei den anderen 0·1 bis 0·2 Mol/Liter erreichen, weil sonst unter HCl-Abspaltung exotherme Reaktionen einsetzen.

7. Benzolzusatz zu Äthylchlorid bzw. -bromidlösung von $FeCl_3$ bedingt die Bildung von Äthylbenzolen und die Zunahme der Leitfähigkeit; eine gleiche Leitfähigkeitszunahme ruft auch Hexaäthylbenzolzusatz hervor.

8. Beim Zusatz von Benzophenon und Acetophenon zu Benzol bzw. Acetylchlorid, tritt bei tiefer Färbung Bildung eines ternären Produktes ein. Wegen der hohen Leitfähigkeit der schon salzbildend wirkenden Carbonylverbindungen können die hinzugefügten Ketone nur durch Hinzutreten oder Verdrängung eingelagert werden, so dass hier nur eine kleine Leitfähigkeitsänderung eintreten kann.

9. $BeCl_2$ und $ZrCl_4$ sind in Äthylbromid löslich und leiten bei 0·080 Mol/Liter. $BeCl_2$ ist $\varkappa = 2{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$; bei 0·178 Mol/Liter $ZrCl_4$ $\varkappa = 4{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung der Arbeit zu grossem Dank verbunden.

Zur Konzentrationsabhängigkeit des Voltapotentials an den Systemen $Ag | Ag^+_{aq}$ und $Cu | Cu^{++}_{aq}$.

Von

M. Andauer und E. Lange.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 33.)

Nach der Ionisationsmethode wird für das System $Ag | Ag^+_{aq}$ von 0·1 bis 10^{-9} norm. Ag^+ das Voltapotential $\Delta\psi$ gemessen. Aus der gefundenen Konzentrationsabhängigkeit $\frac{d\,\Delta\psi}{d \log c} \sim 0·070$ Volt wird auf Grund der Beziehung $\Delta\varphi = \Delta\psi + ({}_{\rm I}\chi - {}_{\rm II}\chi)$ geschlossen, dass das Oberflächenschichtpotential ${}_{\rm II}\chi$ der Lösung sich pro Zehnerpotenz Konzentrationsänderung von c_{Ag^+} um nicht mehr als 0·01 Volt verändert. Zugleich werden einige entsprechende orientierende Versuche für das System $Cu | Cu^{++}_{aq}$ angegeben.

In zahlreichen elektrochemischen Arbeiten und auch in Lehrbüchern sind eigentümlicherweise trotz zweifellos grosser theoretischer und experimenteller Fortschritte Unklarheiten und Unrichtigkeiten in manchen Grundfragen zu finden, die ihren Ursprung in den Auffassungen der klassischen Periode der Elektrochemie haben. Man ist sich zwar darüber klar, dass trotz der Möglichkeit einer Zurückführung der chemischen Valenzkräfte auf elektrische Kräfte nicht die ganze Chemie schlechthin als Elektrochemie bezeichnet werden kann, sondern dass es sich bei letzterer unter anderem um ein Gebiet handelt, wo makroskopische elektrische Felder an „elektrochemischen" Zwei- und Mehrphasensystemen durch „chemische" Übergangsenergien $\Delta\mu$ von Ionen hervorgerufen werden. Demgemäss müssen die heutigen Kenntnisse über die elektrische Struktur dieser Einzelphasen auch bei der Beurteilung der elektrischen Eigenheiten von sich aus solchen Einzelphasen zusammensetzenden Zwei- und Mehrphasensystemen berücksichtigt werden. Indessen wird in zahlreichen Arbeiten keineswegs die von der Einzelphase[1]) her bekannte Unterscheidung zwischen äusserem, Oberflächenschicht- und innerem elektrischem Potential ψ, χ und φ[2]) sinngemäss auf das Zweiphasensystem angewendet und folgerichtig zwischen dem inneren Galvanipotential

[1]) Siehe z. B. W. Schottky und H. Rothe, Handb. d. Physik XIII, 2. [2]) Hier gebrauchte Bezeichnungen nach E. Lange und K. P. Miščenko, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 1. 1930.

$\Delta\varphi$ und dem äusseren Voltapotential $\Delta\psi$[1]) unterschieden. Oder, man vermisst die notwendige Mitberücksichtigung[2]) des Galvanipotentials $\Delta\varphi$ zwischen zwei Metallen bei der Aufteilung der EMK einer Kette. Bei der Erörterung des Aufbaues der das Galvanipotential bedingenden elektrochemischen Doppelschicht wird oft nur von den Ionenschichten, nicht aber von den sich ebenfalls gegenüberstehenden, mitbeteiligten Dipolschichten[3]) gesprochen. Schliesslich findet man noch heute die zweifelhafte Behauptung, dass man Absolutwerte von Galvanipotentialen nach der einen oder anderen Methode bestimmen könne, während andererseits die schon längst bekannten Verfahren zur Bestimmung von Voltapotentialen bisher nur wenig[4]) auf elektrochemische Systeme Metall | Metallsalzlösung angewendet worden sind. Gewiss bieten solche Messungen wegen schwer zu beseitigender Undefiniertheiten der Phasenoberflächen gewisse Schwierigkeiten; doch sind unter geeigneten Bedingungen brauchbare Ergebnisse zu erzielen.

Der damit zusammenhängende Mangel an ausreichenden Versuchsdaten zeigte sich unter anderem, als in einer vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit[5]) untersucht wurde, welche Zusammenhänge zwischen Galvanipotential, Voltapotential und potentialbestimmender Ionenadsorption eines elektrochemischen Zweiphasensystems hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit und der Nullpunkte bestehen. Die schon damals gestreifte Bedeutung insbesondere der Konzentrationsabhängigkeit des Voltapotentials liegt in folgendem, wobei von der Grundgleichung zwischen $\Delta\varphi$ und $\Delta\psi$ ausgegangen werden möge:

$$\Delta\varphi = \Delta\psi + ({}_{\mathrm{I}}\chi - {}_{\mathrm{II}}\chi). \tag{I}$$

Für eine Änderung der Aktivität der potentialbestimmenden Ionen i in der Mischphase II ergibt sich unter Beachtung der Konstanz von ${}_{\mathrm{I}}\chi$ der Zusammenhang

$$\frac{d\,\Delta\psi}{d\log a_i} = \frac{d\,\Delta\varphi}{d\log a_i} + \frac{d\,{}_{\mathrm{II}}\chi}{d\log a_i}. \tag{II}$$

Berücksichtigt man $\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 + \frac{RT}{z_i F}\ln a_i$, so erhält man für Zimmertemperatur

$$\frac{d\,\Delta\varphi}{d\log a_i} = 0\text{·}059 \quad \text{und} \quad \frac{d\,{}_{\mathrm{II}}\chi}{d\log a_i} = +\,0\text{·}059 - \frac{d\,\Delta\psi}{d\log a_i}. \tag{III}$$

---

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 219. [2]) H. Hammerschmid und E. Lange, Physikal. Z. **22**, 958. 1931. [3]) G. Gouy, Ann. Chim. et Physique (8) **8**, 291. 1906. A. Frumkin, Z. physikal. Ch. **109**, 34. 1924. [4]) F. B. Kenrick, Z. physikal. Ch. **19**, 625. 1896. J. Guyot, Ann. Physique (10) **2**, 506. 1924. A. Frumkin, Z. physikal. Ch. **111**, 190. 1924; **116**, 485. 1925; **123**, 321. 1926. [5]) M. Andauer und E. Lange, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 241. 1931.

Experimentell zugänglich ist $\frac{d\Delta\psi}{d\log c}$, oder, unter Benutzung des ebenfalls messbaren mittleren Aktivitätskoeffizienten $f_\pm$, auch $\frac{d\Delta\psi}{d\log a_\pm}$. Setzt man, unter Vernachlässigung der unter Umständen zwischen den Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen eines Salzes vorhandenen individuellen Unterschiede, $f_+ \approx f_-$, dann ist auch $\frac{d\Delta\psi}{d\log a_i}$ bekannt, und hiermit kann man nach (III) Aufschluss über die Konzentrationsabhängigkeit des Oberflächenpotentials χ der betreffenden Lösung bekommen.

Tatsächlich sind bisher Angaben über die Konzentrationsabhängigkeit und über Absolutwerte von Voltapotentialen nur für wenige Systeme Metall | Metallsalzlösung und diese nur über ein ziemlich geringes Konzentrationsgebiet (höchstens 2 Zehnerpotenzen) bekannt[1]). Unter dem Gesichtspunkt einer Vervollständigung dieser Daten wurde daher das System $Ag \mid Ag^+_{aq}$ über ein grösseres Konzentrationsgebiet von etwa 8 Zehnerpotenzen untersucht, worüber im folgenden berichtet werden möge.

Die verwendete Messeinrichtung.

Die Bestimmung der Voltapotentiale dieses Systems wurde mit der Ionisationsmethode in Luft ausgeführt. Es ist bekannt, dass Metalle in Luft bisweilen eine andere Elektronenaustrittsarbeit aufweisen als im Vakuum[2]). Man führt dies auf den Einfluss von adsorbierten Gasen oder von Oxydschichten auf die Oberflächenpotentiale ${}_I\chi$ der Metalle zurück. Wegen des Zusammenhanges

$$\Delta\psi = \frac{{}_{II}\mu_i - {}_{I}\mu_i}{z_i \cdot F} - ({}_{I}\chi - {}_{II}\chi)$$

können auch die Voltapotentiale an Systemen Metall | Metallsalzlösung, welche wegen des Dampfdruckes der Lösungen nicht im Vakuum messbar sind, sondern in Luft gemessen werden, von solchen etwaigen Einflüssen auf die Metalloberfläche abhängen. Dagegen wird die uns hier besonders interessierende Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta\psi$ von solchen Einflüssen unabhängig sein, wenn nur das veränderliche ${}_I\chi$ währenddessen konstant bleibt.

Fig. 1 stellt die benutzte Versuchsanordnung dar[3]). Das zu untersuchende System und das Elektrometer befinden sich in einem als

[1]) J. Guyot, loc. cit. [2]) Z. B. G. Lang, Ann. Physik (5) **16**, 781. 1933. R. J. Cashman und W. S. Huxford, Physic. Rev. **43**, 811. 1933. E. K. Rideal, Pr. Roy. Soc. **842**, 484. 1933. [3]) Die Apparatur wurde unter Benutzung von

FARADAYscher Käfig wirkenden Metallkasten, zwischen dessen Doppelwänden zur Konstanthaltung der Temperatur Wasser eines Hilfsthermostaten hindurchgeleitet werden kann. Die Versuchstemperatur betrug etwa 22° C. Mittels eines verschiebbaren Erdungsdrahtes kann die Nadel des LINDEMANN-Elektrometers und die mit ihr in Verbindung befindliche, mit Polonium[1]) bedeckte Platinsonde beliebig geerdet oder isoliert werden. Die Quadranten des Elektrometers können durch einen Umschalter *I* abwechselnd geerdet und mit den beiden

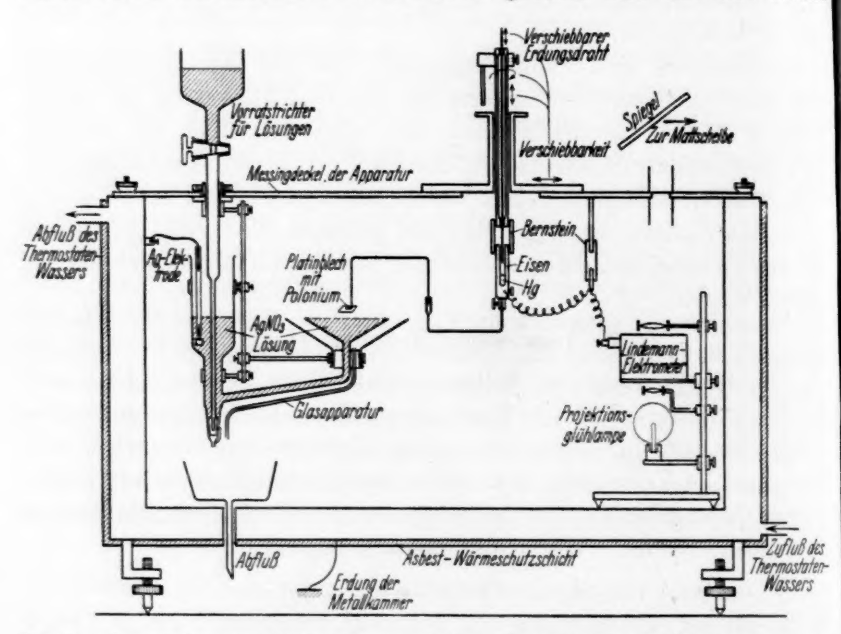


Fig. 1. Apparatur zur Messung von Voltapotentialen *Me* | *Me*-Salzlösung nach der Ionisationsmethode.

Polen einer Vorschaltbatterie in Verbindung gebracht werden (Fig. 2). Letztere Spannung betrug bei höchster Empfindlichkeit etwa 60 Volt.

Anregungen erbaut, die der eine von uns bei einem Besuch im Laboratorium von Herrn Prof. RIDEAL in Cambridge freundlicherweise seitens des Herrn HUGHES erhielt; an ihrem sinngemäss veränderten Aufbau und den dabei notwendigen Versuchen beim Ausprobieren einiger Abänderungen beteiligte sich eine Zeitlang auch Herr G. MOORHOUSE.

[1]) Wir danken auch bei dieser Gelegenheit Herrn Dr. ERBACHER im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie und Frl. Dr. E. RONA, Institut für Radiumforschung Wien, für freundliche Überlassung einiger Poloniumpräparate.

Mittels einer Potentiometeranlage können bekannte Potentialdifferenzen zwischen Mittelpunkt der Batterie und Erde eingeschaltet werden.

Vor jeder Messung wurde zunächst die Nullstellung der geerdeten Elektrometernadel bei geerdeten Quadranten bestimmt; dann wurden die Quadranten durch Umschalten mit den Polen der Vorspannungsbatterie verbunden. Die Spannung dieser Batterie wurde hierauf mit der Feinregulierung so lange verändert, bis beim Umschalten von *I* kein Ausschlag der Nadel erfolgte. Nunmehr wurde die mit Polonium bedeckte Platinsonde über die zu untersuchende Lösung gebracht, deren Elektrode geerdet war, und die Oberfläche der Lösung durch Überfliessenlassen eines Teiles der Lösung beim Öffnen des Hahnes am Vorratstrichter erneuert, ein Verfahren, welches zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der gemessenen $\Delta\psi$-Werte diente. Hierauf wurde

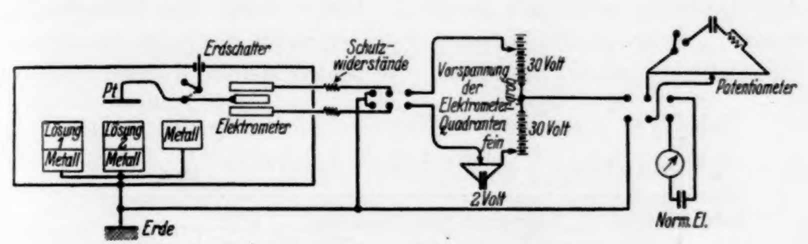


Fig. 2. Schaltprinzip zu vorstehender Apparatur.

die Erdung der Sonde aufgehoben, worauf im allgemeinen ein Ausschlag der Elektrometernadel auftrat. Dieser war darauf zurückzuführen, dass das Überschusspotential ψ der Sondenoberfläche nunmehr ziemlich schnell das Potential $_{\text{II}}\psi$ der Oberfläche der Lösung annahm. Es wurde nun die am Potentiometer ablesbare Potentialdifferenz bestimmt, um welche das ursprüngliche Potential des Mittelpunktes der Vorspannungsbatterie mit dem Potentiometer verändert werden musste, um die Nadel wieder in die Nullstellung zu bringen. Diese Potentialdifferenz gibt das Voltapotential zwischen Platin und Lösung im System $Pt \mid Ag \mid Ag^+$ an. Die Differenz zweier solcher bei verschiedenen Me^+-Konzentrationen gefundener Werte stellt das Voltapotential zwischen beiden Lösungen im System $Ag^+_{\text{aq.}\,1} \mid Ag \mid Ag^+_{\text{aq.}\,2}$ dar. Die Genauigkeit einer solchen Bestimmung betrug im allgemeinen etwa 2 mVolt.

Messergebnisse.

Auf die vorstehend beschriebene Weise wurde das Voltapotential von verschieden konzentrierten (10^{-1} bis 10^{-5} norm.) $AgNO_3$- bzw. mit $AgCl$ gesättigten (10^{-1} bis 10^{-5} norm.) KCl-Lösungen gegenüber 0·01 norm. $AgNO_3$ bzw. mit $AgCl$ gesättigten 0·01 norm. KCl gemessen. Die Elektroden waren reines bzw. mit $AgCl$ überzogenes Ag. In einigen orientierenden Versuchen wurde auf ähnliche Weise $\Delta\psi$ von $Cu \mid CuSO_4$ untersucht, wenn auch nur in einem Konzentrationsgebiet von 10^{-1} bis 10^{-3} norm., da sich die $\Delta\psi$-Werte in grösserer Verdünnung nicht ohne weiteres gut reproduzieren liessen. In Tabellen 1, 2 und 3 sind die erhaltenen Messresultate angeführt.

Um die in $AgNO_3$- und KCl-Lösung gemessenen Werte zusammenfassen und auch hinsichtlich ihres Absolutwertes auftragen zu können, wurde das Voltapotential zwischen $^1/_{1000}$ norm. KCl und $^1/_{1000}$ norm. $AgNO_3$-Lösung mehrfach gemessen; ferner wurde das Voltapotential einer $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$-Lösung gegen Ag sowie dasjenige des Systems $Cu \mid Cu^{++}$, $^1/_{10}$ norm. bestimmt. Die beiden Metalle wurden zu diesem

Tabelle 1. Gemessene Voltapotentiale ${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{III}}\psi$ des Systems $\overset{\mathrm{I}}{c}$ norm. $AgNO_3 \mid Ag \mid \overset{\mathrm{III}}{0{\cdot}01}$ norm. $AgNO_3$ bei etwa 22° C.

Konzentration der wässerigen $AgNO_3$-Lösung I c_{Ag^+} in Mol/Liter Lösung	Aktivität des $Ag^+ \sim AgNO_3$ a_{Ag^+}	${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{III}}\psi$ Einzelwerte in Volt	${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{III}}\psi$ Mittelwerte in Volt
0·1	0·075	− 0·055 − 0·053 − 0·049 − 0·050 − 0·050 − 0·055 − 0·053 − 0·054	− 0·052
0·001	0·00096	+ 0·069 + 0·071 + 0·066 + 0·066	+ 0·068
0·0001	0·0001	+ 0·116 + 0·122 + 0·128	+ 0·122
0·00001	0·00001	+ 0·176 + 0·176	+ 0·176

Tabelle 2. Gemessene Voltapotentiale ${}^{I}\Delta^{II}\psi$ des Systems $\overset{I}{c}$ norm. KCl | $AgCl$ | Ag | $AgCl$ | 0·01 $\overset{II}{\text{norm.}}$ KCl, bei etwa 22° C.

Konzentration der wässerigen KCl-Lösung I c_{KCl} in Mol/Liter Lösung	Aktivität des Ag^+ a_{Ag^+}	${}^{I}\Delta^{II}\psi$ Einzelwerte in Volt	${}^{I}\Delta^{II}\psi$ Mittelwerte in Volt
		+ 0·061	
0·1	$2·2 \cdot 10^{-9}$	+ 0·066 + 0·066	+ 0·064
0·01	$1·72 \cdot 10^{-7}$	− 0·076 − 0·075	
		− 0·077 − 0·073	− 0·075
0·0001	$1·7 \cdot 10^{-6}$	− 0·136 − 0·139	
		− 0·148 − 0·147	− 0·142
0·00001	$1·7 \cdot 10^{-5}$	− 0·201	
		− 0·202 − 0·198	− 0·200

Tabelle 3. Gemessene Voltapotentiale ${}^{I}\Delta^{II}\psi$ des Systems $\overset{I}{c}$ norm. $CuSO_4$ | Cu | 0·1 $\overset{II}{\text{norm.}}$ $CuSO_4$ bei etwa 22° C.

Konzentration der wässerigen $CuSO_4$-Lösung I c in Äquiv./Liter Lösung	Aktivität des Cu^{++} in I $a_{Cu^{++}}$	${}^{I}\Delta^{II}\psi$ in Volt Mittelwert
0·1	0·023	—
0·01	0·0056	+ 0·021
0·001	0·0008	+ 0·039

Zweck mit einem Sandstrahlgebläse abgesandet. Sie zeigten zwar in Wiederholungsversuchen Abweichungen des Voltapotentials bis zu rund 0·1 Volt, doch stellte sich nach einiger Zeit ein auf rund 0·01 Volt konstant bleibender Wert ein. Die in Tabelle 4 angegebenen Zahlen sind dann zu einem Mittelwert zusammengefasst worden.

Tabelle 4.

Gemessene Voltapotentiale ${}^{I}\Delta^{II}\psi$ des Systems Ag | 0·1 norm. $AgNO_3$, bei etwa 22° C; Ag = abgesandet, in Luft gemessen.

Einzelmessungen: 0·56; 0·63; 0·58; 0·66; 0·66; 0·66; 0·66 Volt.
0·55; 0·55; 0·55; 0·57 Volt.

Mittelwert: $\Delta\psi = +0·61$ Volt.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Gemessenes Voltapotential ${}^{I}\Delta^{III}\psi$ des Systems 0·001 norm. *KCl* | *AgCl* | *Ag* | 0·001 norm. $AgNO_3$, bei 22° C, in Luft gemessen.

Mittelwert: ${}^{I}\Delta^{II}\psi = +0{\cdot}265$ Volt ± 0·002.

Gemessene Voltapotentiale des Systems *Cu* | 0·1 norm. $CuSO_4$, bei etwa 22° C; *Cu* = abgesandet, in Luft gemessen.

Einzelwerte: 0·21; 0·24; 0·10; 0·07 Volt.

Mittelwert: $\Delta\psi = +0{\cdot}15$ Volt.

Besprechung der Ergebnisse.

Die graphische Auswertung der Messungen ist in den Fig. 3 und 4 erfolgt. In erster Näherung liessen sich die Werte des *Ag*-Systems gut zu einer mit $\log a_{Ag^+}$ proportional ansteigenden Kurve vereinigen.

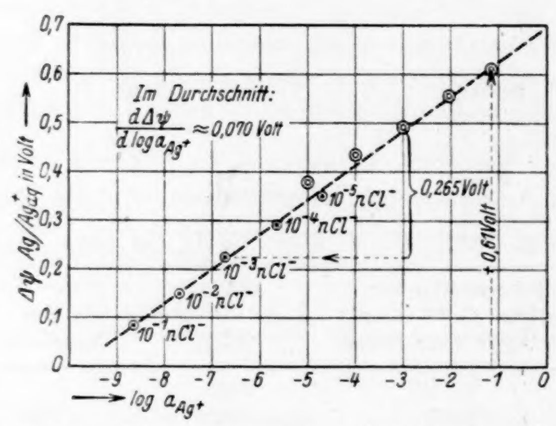


Fig. 3. Voltapotential $\Delta\psi$ des Systems $Ag \mid Ag^+_{aq}$ bei etwa 22° C.

Die Durchschnittsneigung $\frac{d\,\Delta\psi}{d\log a_{Ag^+}} \approx 0{\cdot}070$ Volt ist, wiederum in erster Näherung, in dem ganzen 8 Zehnerpotenzen umfassenden Konzentrationsgebiet ähnlich der theoretischen des Galvanipotentials $\frac{d\,\Delta\varphi}{d\log a_{Ag^+}} = 0{\cdot}059$. Ob die Differenz im Sinne von Formel (III) auf einen Wert $\frac{d_{II}\chi}{d\log a_{Ag^+}} = -0{\cdot}01$ Volt schliessen lässt, mag nicht als endgültig gesichert bezeichnet werden. Sollte sich dies durch weitere Versuche bestätigen, dann müsste man dies wohl so deuten, dass in der $AgNO_3$-Lösung mit zunehmender $AgNO_3$-Konzentration eine zunehmende Adsorption dieses Salzes in der Oberfläche der Lösung

eintritt, und zwar, dass die Ag-Ionen aus „chemischen" Gründen sich näher als die NO_3-Ionen an der Oberfläche anreichern und so eine Doppelschicht hervorrufen. Im Gebiet des KCl müsste man gerade die umgekehrte Ionenanreicherung, Cl^- näher als K^+ an der Oberfläche bei zunehmender KCl-Konzentration, annehmen. Da aber die experimentelle Grundlage für diese Erklärungen nicht sicher genug ist und manche Befunde (Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung, Voltapotentialmessungen an reinen KCl-Lösungen[1])) nicht ohne weiteres damit in Einklang gebracht werden können, sei hierauf nicht näher eingegangen.

Bemerkenswert ist ferner betreffend das System $Cu \mid Cu^{++}$, dass hier, im Einklang mit früheren Befunden von GUYOT, der gemessene Durchschnittswert $\frac{d\,\Delta\psi}{d\log c_{Cu^{++}}} = 0{\cdot}020$ Volt bei der Umrechnung auf $\frac{d\,\Delta\psi}{d\log a_{Cu^{++}}}$ praktisch den theoretischen Wert $0{\cdot}029$ ergibt. Bei diesem Salz wäre also mit steigender Cu-Salzkonzentration keine Änderung von $_{II}\chi$ anzunehmen.

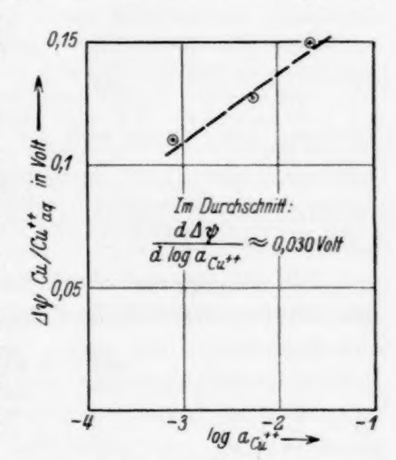


Fig. 4. Voltapotential $\Delta\psi$ des Systems $Cu \mid Cu^{++}_{aq}$ bei etwa 22° C.

Die vorstehend aufgeführten Daten lassen natürlich nur einen beschränkten Einblick in das eingangs skizzierte Gebiet der elektrochemischen Zweiphasensysteme zu. Sie lassen aber erkennen, dass man mit verhältnismässig einfachen Hilfsmitteln zahlenmässigen Aufschluss auch über die absoluten Voltapotentiale $\Delta\psi$ an elektrochemischen Zweiphasensystemen $Ag \mid Ag^+$ in einem grossen Konzentrationsgebiet bekommt, worüber bis heute — im Vergleich mit den ungezählten EMK-Messungen — fast noch kein Material vorliegt.

[1]) A. FRUMKIN, loc. cit.

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität Erlangen
Juni 1933.

Untersuchungen zur Elektrochemie der komplexen Cuprohalogenanionen.

Von

St. v. Náray-Szabó und Zoltán Szabó.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 1933.)

Durch Potentialmessungen an Kupferelektroden in elektrolytisch dargestellten komplexen Cuprohalogenlösungen wurde festgestellt, dass sich in Chloridlösungen über etwa 0·04 mol. Cuprokonzentration das Anion $CuCl_3''$ bildet. Der Aktivitätskoeffizient dieses Anions kann aus dem Gleichgewicht $\frac{[Cu^{\cdot}][Cl']^3}{[CuCl_3'']} = K$ vorläufig bestimmt werden[1]). Der Zusammenhang dieser Aktivitätskoeffizienten mit der totalen ionalen Konzentration entspricht dem Debye-Hückelschen Grenzgesetz $-\log \gamma = c\sqrt{\Gamma}$ bis zu sehr hohen Konzentrationen.

Die Gleichgewichtsverhältnisse in komplexen Cuprohalogenlösungen wurden öfters studiert und auch die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion

$$m\,Cu^{\cdot} + n\,Cl' \rightleftarrows Cu_m Cl_n^{(n-m)'}$$

d. h.

$$\frac{[Cu^{\cdot}]^m [Cl']^n}{\left[Cu_m Cl_n^{(n-m)'}\right]} = K$$

durch Bodlaender und Storbeck[2]) bestimmt. Es schien uns interessant, die Messungen mit verbesserter Methode auf grösseres Gebiet auszudehnen und ihre Deutung auf dem Grund der neueren Theorie der starken Elektrolyte zu versuchen.

Zu diesem Zweck wählten wir die elektrolytische Darstellung der komplexen Lösungen, die ja ursprünglich bei der Lorenzschen[3]) Cuprohydroxyddarstellungsmethode entstehen, wie es durch Náray-Szabó und Brummer[4]) gefunden wurde.

Beschreibung der Versuche.

Bekanntlich werden komplexe Cuproverbindungen durch Luftsauerstoff schnell oxydiert. Daher wurden die Lösungen in geschlossener Apparatur in Wasserstoffatmosphäre elektrolytisch dargestellt

---

[1]) Die Grössen in eckigen Klammern bedeuten durchweg Aktivitäten.
[2]) Bodlaender und Storbeck, Z. anorg. Ch. 31, 1. 1902. [3]) Lorenz, Z. anorg. Ch. 12, 436. 1896. [4]) Náray-Szabó und Brummer, Magyar Chemiai Folyoirat, 1923.

und auch die Elektrodenpotentiale in derselben Weise bestimmt. Anoden- und Kathodenraum waren getrennt, und es wurde für Temperaturkonstanz gesorgt.

Kupfer wird in Alkalichlorid-, Salzsäure-, Calciumchlorid-, Alkalibromid- und Alkalijodidlösungen über etwa 1mal mol. Konzentration anodisch glatt aufgelöst. Der Anodenraum war durch Tondiaphragma von dem Kathodenraum getrennt; zur Rührung diente Wasserstoff, welcher, über glühende Kupferspäne geleitet und mit Natronlauge gewaschen, durch die Sinterglasfläche eines Schottschen Gaseinleitungsrohres in kleinen Blasen emporstieg. Die Anode war ein Elektrolytkupferblech von 4×6 cm, vor dem Versuch von Oxydspuren sorgfältig gereinigt. Durch Gleichstrom von der Stromdichte 4 bis 8 A/dm² gingen Coproionen in Lösung, welche mit den überschüssigen Halogenionen sogleich komplexe Cuprohalogenanionen bildeten. Das Potential von zwei in verschiedener Weise (Reduktion mittels Methanol bzw. elektrolytische Verkupferung) behandelten Kupferhilfselektroden gegen die Lösung wurde mit einem geeichten Feussnerschen Kompensator und einem durch die P.T.R. geeichten Westonschen Normalelement bestimmt. Als Nullinstrument diente ein Schleifengalvanometer von Zeiss. Wir konnten mit dieser Anordnung die Potentiale mit einer Genauigkeit von etwa 0·04 mVolt messen, doch war der Versuchsfehler aus anderen Gründen etwa 0·2 mVolt. Die Potentiale wurden gegen eine $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode gemessen, die vorschriftsmässig hergestellt und mit dem Anodenraum durch Agar—Agargelheber mit Kaliumchlorid verbunden war. Ausserdem war der Anodenraum mit Gasableitungsrohr, Thermometer und Ablassrohr zur Probeentnahme versehen.

Der Kathodenraum im Diaphragma enthielt ein Platindrahtnetz von 4×4 cm. Die Lösung wurde zeitweise angesäuert, um einer Durchwanderung von Hydroxylionen in den Anodenraum vorzubeugen.

Zwischen Anodenraum und einem äusseren Mantel zirkulierte Leitungswasser von 23±0·1°.

Fig. 1 zeigt die Zusammenstellung der Apparatur.

Vor jedem Versuch wurde die Chloridlösung durch Rohr *I* in den Anodenraum gefüllt und mit gereinigtem Wasserstoff 30 bis 60 Minuten lang durchgespült. Dann wurde die Elektrolyse begonnen, nach einigen Minuten unterbrochen, das Potential der Hilfselektroden gegen die Lösung gemessen und zugleich Proben der Lösung zur Bestimmung der Kationen-, Cupro- und Chloridkonzentration genommen.

Die Elektrolyse und die Potentialmessungen wurden in derselben Weise solange fortgesetzt, bis sich Kupfer farblos gelöst hatte. Am Ende des Versuches traten schon Cupriionen in die Lösung, wodurch weitere Messungen unmöglich gemacht wurden.

Die analytische Bestimmung der einzelnen Bestandteile geschah in der üblichen Weise. Man kann die Gesamtmenge der in Lösung ge-

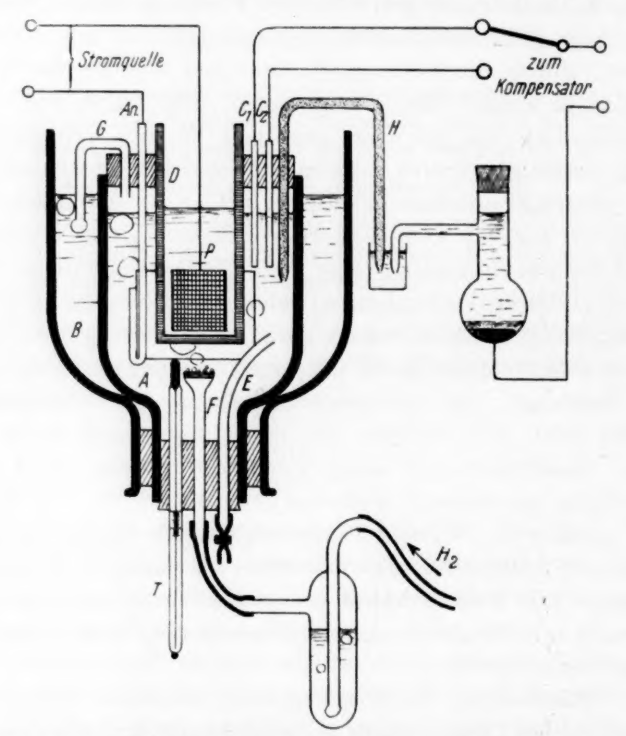


Fig. 1. Apparat zur Darstellung komplexer Cuprohalogenlösungen und zu Potentialmessungen in denselben. *A* Elektrolysiergefäss, *An* Kupferanode, *B* Kühlgefäss, C_1, C_2 Kupfer-Hilfselektroden, *D* Diaphragma, *E* Ablassrohr zur Probeentnahme, *F* Gasfilter, Gasableitungsrohr, *H* Heber, *P* Platinkathode, *T* Thermometer.

gangenen Cuproionen durch Titrieren mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung glatt bestimmen. Die entgegengesetzte Angabe von Bodlaender und Storbeck ist irrtümlich. Wir haben dies auf zweifache Weise bestätigt: Die gefundene Kupfermenge wurde mit der Gewichtszunahme eines in Reihe geschalteten Kupfercoulometers verglichen, und in einer anderen Probe haben wir das Gesamtkupfer zu

Cupriionen oxydiert und elektrolytisch abgeschieden. Die Übereinstimmung der Resultate war vorzüglich. Chlor wurde gravimetrisch bestimmt. Zur Trennung des Kaliums oder Natriums und des Chlors vom Kupfer kann man am einfachsten so verfahren, dass man Kupfer aus salzsaurer Lösung elektrolytisch abscheidet. Bis etwa 40 mg scheidet sich Kupfer sehr schön glänzend auf einem Platindrahtnetz ab; in der Lösung bleibt salzsaure Alkalichloridlösung zurück, welche eingedampft wird.

Die Aktivität der Cuproionen haben wir aus den gemessenen Potentialwerten berechnet. Im Falle von *KCl* sind die Diffusionspotentiale zu vernachlässigen. Bei anderen Lösungen konnten wir noch keine endgültige Berechnungen anstellen. — Als $Cu/Cu^{\cdot}$ Normalpotential wurde + 522 mVolt angenommen.

Versuchsergebnisse.

Es wurden Versuche in *KCl*-, *NaCl*-, *HCl*-, $CaCl_2$-, *KBr*- und *KJ*-Lösungen angestellt. Die untere Grenze der Verdünnung wird durch die Konzentration gegeben, bei welcher Kupfer anodisch noch einwertig aufgelöst wird. Diese Grenze ist bei *KCl* und *NaCl* die 1mal mol., bei *HCl* und $CaCl_2$ die 1·5mal mol. Lösung. In verdünnteren Lösungen geht Kupfer anodisch teilweise als zweiwertiges Ion in Lösung.

Die folgenden Konzentrationen wurden angewandt:

NaCl	5·2 mol. (gesättigt)	*HCl*	3·1 mol.
	3·8 ,,		1·7 ,,
	2·5 ,,	$CaCl_2$	8·2 ,,
	1·7 ,,		4·9 ,,
KCl	4·0 ,, (gesättigt)		1·7 ,,
	2·6 ,,	*KBr*	2·1 ,,
	2·0 ,,		3·0 ,,
	1·3 ,,	*KJ*	2·0 ,,
HCl	6·2 ,,		
	4·5 ,,		

Bei jeder Konzentration haben wir zwei bis drei Parallelversuche angestellt, so dass die Zahl sämtlicher Messungen und Bestimmungen etwa 2000 ausmacht.

Sogleich nach Einschaltung des Stromes beginnt das schlierenweise Absinken einer spezifisch schwereren und stark lichtbrechenden

Lösung von der Anode, deren Oberfläche dabei völlig glatt und rein bleibt. Da Cuprochlorid schwerlöslich ist, kann Kupfer nur als komplexes Ion in Lösung gehen. Die Komplexbildung wird durch konzentrierte Alkalichloridlösungen gefördert. Eine anodische Stromdichte von 3—6 A/dm² ist am günstigsten, nur in Salzsäure ist eine Stromdichte von 8—10 A/dm² nötig, da sonst Cupriionen gebildet werden. Dieselbe Erscheinung kann man allgemein in verdünnten Lösungen beobachten.

Tabelle 1. Versuche mit Kaliumchloridlösungen.

Nr.	EMK mV	$[Cu^{\cdot}] \cdot 10^{10}$	Gesamt-$Cu^{\cdot}$ Mol/Liter	Gesamt-Cl' Mol/Liter	Cl' Aktivitäts-koeffizient	$[Cl']^3$	$\frac{[Cu^{\cdot}]}{CuCl_3''} \cdot 10^7$
			Versuch 1. Gesättigte *KCl*-Lösung.				
1.	337·4	1·474	0·0091	4·051	0·582	—	0·162
2.	316·0	3·441	0·0134	4·056	—	—	0·257
3.	298·4	6·820	0·0187	4·061	—	13·3	0·365
4.	284·0	11·80	0·0245	4·070	—	13·4	0·484
5.	278·0	15·00	0·0422	4·056	—	13·2	0·356
6.	264·4	26·92	0·0851	4·074	—	13·4	0·316
7.	253·0	40·00	0·1305	4·100	—	—	0·306
8.	244·0	56·90	0·1930	4·144	—	—	0·294
9.	233·0	87·10	0·2740	4·178	—	—	0·318
10.	225·0	119·2	0·3648	4·235	0·582	—	0·327
			Versuch 2. Gesättigte *KCl*-Lösung.				
1.	340·0	1·310	0·0084	3·978	0·582	—	0·171
2.	311·0	4·082	0·0144	3·962	—	—	0·284
3.	300·0	6·820	0·0192	3·957	—	12·2	0·355
4.	287·0	10·50	0·0278	3·942	—	12·1	0·378
5.	274·0	17·41	0·0442	4·000	—	12·7	0·395
6.	266·0	23·84	0·0678	4·016	—	12·8	0·352
7.	259·0	31·44	0·0975	4·037	—	—	0·323
8.	248·0	48·50	0·1490	4·080	—	—	0·326
9.	230·2	98·40	0·2914	4·165	—	—	0·338
10.	220·4	145·0	0·3961	4·217	—	—	0·366
			Versuch 3. 20%ige *KCl*-Lösung.				
1.	302·0	5·830	0·0095	2·643	0·575	—	0·614
2.	280·2	13·81	0·0145	2·644	—	—	0·955
3.	264·0	26·92	0·0195	2·645	—	3·53	1·380
4.	250·0	44·78	0·0224	2·646	—	3·53	2·00
5.	234·6	80·72	0·0435	2·660	—	3·59	1·85
6.	222·0	134·9	0·0815	2·684	—	3·70	1·65
7.	210·0	215·2	0·1400	2·727	—	—	1·54
8.	199·0	331·0	0·2116	2·784	—	—	1·56
9.	183·0	490·8	0·2900	2·826	—	—	1·69
10.	176·6	819·0	0·4400	3·010	0·575	—	1·86

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	EMK mV	$[Cu^{\cdot}] \cdot 10^{10}$	Gesamt-$Cu^{\cdot}$ Mol/Liter	Gesamt-Cl' Mol/Liter	Cl' Aktivitäts-koeffizient	$[Cl']^3$	$\frac{[Cu^{\cdot}]}{CuCl_3''} \cdot 10^7$
			Versuch 4 20%ige KCl-Lösung.				
1.	288·2	10·11	0·0126	2·661	0·575	—	0·803
2.	278·0	14·33	0·0158	2·663	—	—	0·988
3.	264·0	26·92	0·0214	2·666	—	3·59	1·25
4.	249·4	46·52	0·0265	2·670	—	3·63	1·76
5.	236·0	77·65	0·0467	2·686	—	3·69	1·66
6.	224·4	124·3	0·0795	2·704	—	3·75	1·57
7.	212·0	199·5	0·1294	2·728	—	—	1·54
8.	197·4	358·7	0·2200	2·780	—	—	1·63
9.	188·0	510·0	0·3030	2·830	—	—	1·68
			Versuch 5. 15%ige KCl-Lösung.				
1.	271·0	19·60	0·0113	1·992	0·575	—	1·74
2.	248·0	48·50	0·0170	1·994	—	—	2·85
3.	237·4	74·75	0·0195	1·995	—	1·52	3·83
4.	229·0	102·0	0·0240	1·998	—	1·52	4·25
5.	220·8	139·7	0·0290	1·999	—	1·52	4·81
6.	212·0	199·5	0·0428	2·004	—	1·53	4·66
7.	200·0	318·1	0·0631	2·020	—	—	5·03
8.	190·2	472·0	0·1000	2·043	—	—	4·73
9.	178·0	755·0	0·1645	2·088	0·575	—	4·59
			Versuch 6. 15%ige KCl-Lösung.				
1.	285·6	10·90	0·0076	2·082	0·575	—	2·14
2.	256·0	35·40	0·0139	2·084	—	—	2·54
3.	243·0	59·10	0·0189	2·090	—	1·74	3·12
4.	234·0	83·00	0·0220	2·094	—	1·75	4·39
5.	224·0	124·3	0·0284	2·098	—	1·76	4·38
6.	214·0	183·5	0·0445	2·112	—	1·79	4·12
7.	204·0	272·0	0·0656	2·132	—	—	4·14
8.	195·0	388·0	0·1010	2·178	—	—	3·82
9.	186·0	510·0	0·1368	2·208	—	—	3·73
10.	180·4	700·0	0·1830	2·230	—	—	3·82
11.	167·4	1162·0	0·2748	2·276	0·575	—	4·22
			Versuch 7. 10%ige KCl-Lösung.				
1.	258·0	41·40	0·0063	1·345	0·588	—	6·56
2.	227·6	115·0	0·0120	1·350	0·588	—	9·59
3.	218·2	157·3	0·0164	1·353	0·588	0·51	9·60
4.	208·4	232·6	0·0177	1·357	0·588	0·51	13·10
5.	201·4	307·5	0·0202	1·367	0·588	0·51	15·2
6.	188·2	510·0	0·0265	1·370	0·588	0·51	19·2
7.	178·0	755·0	0·0332	1·392	0·586	—	22·7
8.	164·6	1258	0·0681	1·412	0·585	—	18·4
9.	152·0	2092	0·0960	1·428	0·585	—	21·8

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	EMK mV	$[Cu^{\cdot}] \cdot 10^{10}$	Gesamt-$Cu^{\cdot}$ Mol/Liter	Gesamt-Cl' Mol/Liter	Cl' Aktivitätskoeffizient	$[Cl']^3$	$\frac{[Cu^{\cdot}]}{CuCl_3''} \cdot 10$
			Versuch 8. 10% ige KCl-Lösung.				
1.	250·0	44·60	0·0088	1·355	0·588	—	5·05
2.	223·0	129·0	0·0145	1·371	0·588	—	8·90
3.	213·4	183·5	0·0176	1·380	0·587	0·53	10·4
4.	204·0	272·0	0·0214	1·390	0·586	0·54	12·7
5.	199·0	331·0	0·0221	1·401	0·586	0·55	14·9
6.	180·0	700·0	0·0322	1·394	0·586	0·55	21·7
7.	164·0	1307	0·0625	1·423	0·585	—	20·7

Bei einer höheren Stromdichte wird nicht nur die Entstehung von Cuproionen begünstigt, sondern es werden auch die etwa vorhandenen Cuproionen reduziert.

Die bei der Titration verbrauchte Permanganatmenge war der durchgegangenen Strommenge proportional. Die Konzentration des komplexen Ions hat von 0·01 mol./Liter bis 0·8 mol./Liter gewechselt.

Ohne Strom war die Diffusion durch das Diaphragma in einigen Stunden nicht nennenswert. Natürlich hat während der Elektrolyse die Kationenkonzentration im Anodenraum abgenommen, da die primär gebildeten Cuproionen gleich in komplexe Anionen übergehen. Zugleich nimmt die Gesamtchlormenge daselbst zu, wobei aber die Chlorionenkonzentration nicht zunehmen muss, indem ein Teil des Chlors im Anion gebunden ist. Die Chlorionenkonzentration ist gleich der Summe der Alkali-, Wasserstoffionen- und Cuproionenkonzentration.

Das Elektrodenpotential bleibt bei einer so dargestellten komplexen Lösung lange Zeit konstant, d. h. die Lösung ist im Gleichgewicht. Das Potential E_c einer Kupferelektrode in Cuprolösung bei 23° hängt von der Aktivität der Cuproionen $[Cu^{\cdot}]$ ab

$$E_c = E_0 - 0{\cdot}0586 \log [Cu^{\cdot}] \qquad (1)$$

wo die Konstante E_0 das Cupronormalpotential bedeutet ($E_0 = +0{\cdot}522$ Volt).

Mit dieser Gleichung haben wir aus den gemessenen Werten von E_c die Cuproaktivitäten berechnet[1]). Zugleich wurde die Konzentra-

[1]) Die Rechnung wurde nur bei KCl durchgeführt, wo keine Diffusionspotentiale auftreten.

tion der komplexen Cuprohalogenanionen c analytisch bestimmt. Es sei $[Cu^{\cdot}] = \varkappa c$, dann kann man schreiben

$$E_c = E_0 + 0{\cdot}586 \left(\log \frac{1}{c} + \log \frac{1}{\varkappa}\right). \tag{2}$$

Unsere sämtlichen Messungen zeigten, dass E_c als Funktion von $\log \frac{1}{c}$ aufgezeichnet in Lösungen von KCl, $NaCl$, HCl, $CaCl_2$, KBr und KJ über $c = 0{\cdot}03$ mol/Liter eine Gerade darstellt (Fig. 2).

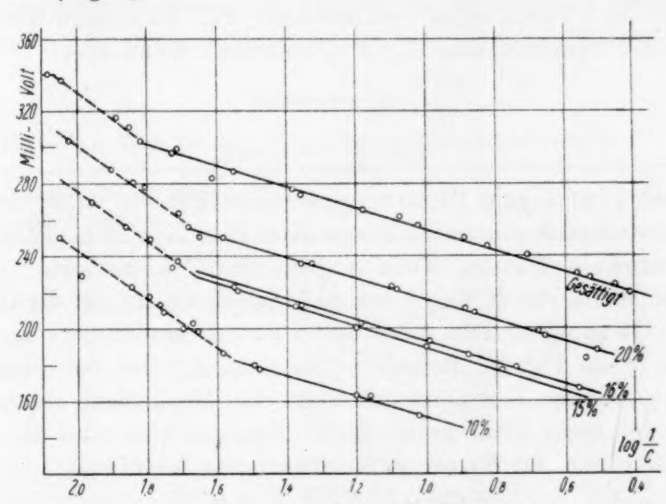


Fig. 2. Zusammenhang zwischen Potential der Hilfselektrode und Cuprokonzentration der KCl-Lösung.

Ist aber E_c in Gleichung (2) eine lineare Funktion von $\log \frac{1}{c}$, so ist $\varkappa$ eine algebraische Funktion von c

$$\varkappa = A \sqrt[a]{c^b},$$

wo $a = 0{\cdot}0586$, A und b Konstanten bedeuten.

Im Falle $b = 0$ ist $\varkappa$ konstant und

$$E_c = a \log \frac{1}{c} + E_0 + \text{const.} \tag{3}$$

Nur in diesem Falle wird die Neigung der Geraden 0·0586 Volt bei zehnfacher Konzentrationsänderung entsprechen. Bei Chloridlösungen war dies immer der Fall, unabhängig von dem Kation.

Aus (3) und (1) folgt

$$\log \frac{[Cu^{\cdot}]}{c} = \text{const und daher } \frac{[Cu^{\cdot}]}{c} = \text{const.}$$

Während eines Versuches blieb $[Cl']$ konstant, es war also nach der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{[Cu^{\cdot}]^m}{\left[Cu_m Cl_n^{(n-m)'}\right]} = \text{const} = \frac{[Cu^{\cdot}]^m}{c\gamma},$$

wo γ den Aktivitätskoeffizienten des komplexen Anions bezeichnet. In diesem Ausdruck muss $m = 1$ sein, d. h. das Anion enthält nur ein Atom Kupfer, es ist nämlich gar nicht wahrscheinlich, dass der Aktivitätskoeffizient sich genau so ändert, dass diese Änderung der m-ten Potenz der Cuproaktivität proportional sei. Man kann aber auch präparativ beweisen, dass K_2CuCl_3 entsteht. Wenn aber

$$\frac{[Cu^{\cdot}]}{c\gamma} = \frac{zc}{c\gamma} = \text{const},$$

so ist

$$\gamma = \frac{z}{\text{const}} = \text{const}.$$

Bei gegebener Chlorionenkonzentration, d. h. bei bestimmter totaler ionaler Konzentration, ist der Aktivitätskoeffizient des komplexen Anions $CuCl_3''$ konstant.

Die Werte von E_c liegen bei sehr kleinen c nicht auf der Geraden mit der Neigung a. Dies kann durch zwei Ursachen hervorgebracht werden (siehe Fig. 2). Erstens ist es möglich, dass bei dieser Verdünnung mehrere Komplexe auftreten, eine Möglichkeit, die man experimentell nicht leicht prüfen kann. Zweitens aber wird die Cuproaktivität durch die Wasserstoffionenaktivität beeinflusst:

$$Cu^{\cdot\cdot} + {}^1/_2 H_2 \rightleftarrows Cu^{\cdot} + H^{\cdot}$$

$$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]\,[H_2]^{1/2}}{[Cu^{\cdot}]\,[H^{\cdot}]} = \text{const}.$$

Wird $[H^{\cdot}]$ bei konstantem Wasserstoffdruck erniedrigt, muss $[Cu^{\cdot}]$ zunehmen, daher sinkt das Potential. In der Tat konnte die Hydrolyse der Lösung von K_2CuCl_3 in konzentriertem KCl mit Bromthymolblau und Phenylrot nachgewiesen werden, und zwar verschiebt sich p_H von der ursprünglichen 6·5 zu 7·8 bis 8·0. Später wird die Alkalität durch die Pufferwirkung des Komplexsalzes stabilisiert, p_H bleibt also konstant. Von da ab ist die Neigung der Gerade a.

Das Potential der Kupferelektrode hängt aber auch von der Chlorionenkonzentration ab. Im Ausdruck der Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{[Cu^{\cdot}]\,[Cl']^n}{CuCl_n^{(n-1)'}} = K'$$

wurde die Cuproaktivität durch Potentialmessung mit Hilfe von (1) bestimmt. Da der Aktivitätskoeffizient des komplexen Anions bei

gegebener Chlorionenaktivität konstant ist, kann man ihn mit K' zusammenziehen und in den Nenner die Konzentration c setzen. Als Ionenaktivitätskoeffizienten des Cl' benutzten wir im Falle des Kaliumchlorids $\gamma_{Cl} = \gamma_{KCl}$.

Wir wollten zunächst entscheiden, ob die Formel des Anions $CuCl_2'$, $CuCl_3''$ oder $CuCl_4'''$ ist. Die Rechnung haben wir nur bei kleiner Komplexkonzentration durchgeführt, wo die Konstanz der totalen ionalen Konzentration gesichert ist. Bei der Berechnung der Chlorionenaktivität müssen wir nämlich die im Komplex gebundenen Chloratome von der analytisch gefundenen Chlorionenkonzentration

Tabelle 2.

Vorläufige Werte der Gleichgewichtskonstante $K' \cdot 10^7$.

Nr. des Versuchs	Nr. der Messung aus Tabelle 1	K'_{CuCl_2}	Mittel	K'_{CuCl_3}	Mittel	K'_{CuCl_4}	Mittel
1.	3.	2·05		4·84		11·5	
	4.	2·70		6·45		15·1	
	5.	1·99		4·70		11·1	
	6.	1·78		4·25		10·0	
2.	3.	1·88	2·12	4·33	4·83	10·0	11·3
	4.	1·99		4·58		10·5	
	5.	2·14		5·00		11·6	
	6.	1·91		4·50		10·4	
3.	3.	3·19		4·86		7·35	
	4.	4·61		7·05		10·6	
	5.	4·34		6·65		10·2	
	6.	3·92	3·86	6·10	5·92	9·3	8·03
4.	3.	2·92		4·50		6·9	
	4.	4·15		6·40		9·8	
	5.	3·96		6·12		9·35	
	6.	3·78		5·90		9·1	
5.	3.	5·02		5·82		6·6	
	4.	5·56		6·45		7·4	
	5.	6·35		7·32		8·35	
	6.	6·15	5·80	7·12	6·89	8·1	8·01
6.	3.	4·50		5·43		6·45	
	4.	6·32		7·69		9·1	
	5.	6·35		7·72		9·2	
	6.	6·05		7·35		8·9	
7.	3.	6·15		4·90		3·94	
	4.	8·40		6·70		5·38	
	5.	9·75		7·75		6·25	
	6.	12·30	9·53	9·80	7·70	7·90	6·34
8.	3.	6·75		5·50		4·36	
	4.	8·36		6·85		5·45	
	5.	10·00		8·20		6·70	
	6.	14·50		11·90		9·75	

abziehen. Diese Chlormenge kann man nicht leicht angeben, weil der Komplex selbst stufenweise dissoziieren kann. Ist aber die Komplexkonzentration gering, kann man diese Korrektion vernachlässigen. Die Werte von K bei verschiedenen Annahmen über die Formel des Anions sind in Tabelle 2 angeführt.

Die aus den einzelnen Versuchen berechneten Werte von K' sind in Lösungen verschiedener Konzentration verschieden. Das folgt aus der Verschiedenheit des Aktivitätskoeffizienten, welcher nur bei gegebener totaler ionaler Kontentration konstant ist und bei Änderung dieser Konzentration entsprechend beeinflusst wird.

Die Werte K'_{CuCl_2} und K'_{CuCl_3} wachsen mit der Zunahme der KCl-Konzentration, der Wert K'_{CuCl_4} nimmt dagegen ab. Somit nehmen die entsprechenden Ionenaktivitätskoeffizienten des Anions bei den zwei ersteren mit der Konzentration ab, bei der Annahme von $CuCl_4'''$ würden sie zunehmen. Erfahrungsmässig nimmt aber (bei nicht zu hohen Konzentrationen) der Aktivitätskoeffizient mit der Konzentration immer ab, was die Existenz des Anions $CuCl_4'''$ schon ausschliesst.

Setzen wir vorläufig den Ionenaktivitätskoeffizienten des Anions $CuCl_3''$ in 10%iger KCl-Lösung gleich Eins. Dann bekommen wir durch Teilung der entsprechenden K'-Werte mit dem K' der 10%igen Lösung das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten. Werden die negativen Logarithmen dieser Verhältnisse, also der „relativen Aktivitätskoeffizienten" als Funktion der Quadratwurzel der totalen ionalen Konzentration Γ graphisch aufgezeichnet, so bekommen wir eine Gerade. Die Beziehung von Debye und Hückel (für ein-einwertige Elektrolyte)

$$-\log\gamma = c\sqrt{\Gamma},$$

wo γ der Aktivitätskoeffizient und c eine vom Medium abhängende Konstante (in wässeriger Lösung bei 25° 0·354) ist, wird also formal auch bei unseren konzentrierten Lösungen für das komplexe Anion erfüllt.

Definitionsmässig ist der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung gleich Eins, d. h. bei $\sqrt{\Gamma} = 0$ ist $\log\gamma = 0$. Verschieben wir die Gerade parallel mit sich selbst so, dass diese Bedingung erfüllt wird, bekommen wir die wahren Ionenaktivitätskoeffizienten des Anions (siehe Tabelle 3).

Der Zahlenwert der Konstante c ergibt sich in unserem Falle zu 0·234, also gleicher Grössenordnung, wie in der ursprünglichen Debye-Hückelschen Beziehung.

Tabelle 3. **Ionenaktivitätskoeffizienten des Anions** $CuCl_3''$ **und endgültige Werte der Gleichgewichtskonstante** K.

$K' \cdot 10^7$	Relativer Aktivitäts-koeffizient γ_r	$-\log \gamma_r$	$\sqrt{\Gamma}$	$-\log \gamma$	γ	$K \cdot 10^7$
4·83	0·628	0·2027	2·00	0·468	0·340	14·8
5·92	0·769	0·1141	1·60	0·378	0·419	14·1
6·89	0·895	0·0482	1·41	0·330	0·468	14·7
7·70	1·000	0·0000	1·16	0·272	0·534	14·4

Mit der Annahme von Komplexen anderer Zusammensetzung ergeben sich negative Werte für den Aktivitätskoeffizient.

Die Messungen in anderen Lösungen konnten wir leider nicht zahlenmässig auswerten, da die Diffusionspotentiale unbekannt sind. Aus der Tatsache, dass die Konzentrationspotentialkurven denselben Ablauf in allen von uns untersuchten Chloridlösungen zeigen, folgt aber mit Gewissheit, dass in diesen Lösungen immer dasselbe Anion $CuCl_3''$ fungiert. Dagegen ist die Neigung der Geraden im Falle von KBr und KJ verschieden, hier sind also die obigen Beziehungen nicht gültig.

Das Gleichgewicht der Cupro- und Cupriionen wird durch die Gleichung

$$E = 0·058 \log \frac{[Cu^{\cdot}]}{[Cu^{\cdot\cdot}]^{1/2}} + 0·18 = 0$$

bestimmt. Bei unseren Versuchen mit KCl-Lösungen war die Cuproaktivität zwischen 10^{-10} und 10^{-7}, die Cupriaktivität musste also zwischen 10^{-14} und 10^{-8} sein, d. h. weit unter der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit. Erhöht sich aber die Cuproaktivität über 10^{-7}, so überwiegt schon die Cupriaktivität, und die Elektrodenfunktion wird dadurch stark verändert. Deshalb kann man in verdünnten Chloridlösungen keine höhere Komplexkonzentration erreichen.

Zusammenfassung.

In einer luftdicht verschlossenen Apparatur wurde Kupfer in Wasserstoffatmosphäre in KCl, $NaCl$, HCl, $CaCl_2$-Lösungen, ausserdem in KBr und KJ anodisch aufgelöst. Die Zusammensetzung der so erhaltenen Lösungen wurde während des Versuches öfters analytisch bestimmt und gleichzeitig das Potential von Kupferhilfselektroden gegen die Lösung gemessen. Die Konzentration der Alkalihalogenid- bzw. $CaCl_2$ und HCl-Lösungen wechselte zwischen 1mal mol.

und 6mal mol. Unter diesen Bedingungen löst sich Kupfer einwertig und bildet ein komplexes Anion. Das Potential der Kupferelektrode wird einerseits durch die Kupferkonzentration und andererseits durch die Chlorionenkonzentration der Lösung bestimmt.

1. Aus dem Zusammenhang dieser Daten ergibt sich die Formel des Anions zu $CuCl_3''$. Die Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{[Cu^{\cdot}][Cl']^3}{CuCl_3''} = K'.$$

wurden vorläufig bestimmt.

2. Das Verhältnis der Cuproaktivität und der Komplexkonzentration ergab sich während eines Versuches, also bei gegebener totaler ionaler Konzentration konstant. Daher ist die Regel von LEWIS in diesem Falle gültig: Der Ionenaktivitätskoeffizient ist von der Konzentration des Anions unabhängig und hängt nur von der totalen ionalen Konzentration ab.

3. Aus dem Gange der Gleichgewichtskonstanten in Lösungen verschiedener Chloridkonzentration kann der Ionenaktivitätskoeffizient von $CuCl_3''$ berechnet werden. Es ist nämlich der Zusammenhang $-\log \gamma = c\sqrt{\Gamma}$ gültig, wo $c = 0{\cdot}234$. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich dann zu $K = 14{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$.

Szeged (Ungarn), Theoretisch-physikalisches Institut der Universität.

Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen.

VII. Die Dissoziationskonstanten und Aktivitätsfunktionen einiger Oxy- und Oxosäuren in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen.

Von

Erik Larsson.

(Eingegangen am 31. 5. 33.)

Als Fortsetzung der vorigen Arbeiten über die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen werden im folgenden Messungen an einer Anzahl Oxy- und Oxosäuren mitgeteilt und diskutiert.

1. In einer Reihe Abhandlungen[1]) über die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen sind ausführlich Fettsäuren mit normalen und verzweigten Kohlenstoffketten, ungesättigte Säuren und Halogenfettsäuren behandelt. Im folgenden werde ich über Messungen an Oxysäuren mit aliphatisch gebundenen Oxygruppen und an Oxosäuren (Ketosäuren) berichten. Zuerst werde ich die gefundenen $-\log \varphi$-Werte der Oxysäuren diskutieren. Danach folgt die Behandlung der Ketosäuren. Schliesslich werde ich in einem Zusammenhang die für die Berechnung von $-\log \varphi$ und $-\log \psi$ grundlegenden Messungen wiedergeben[2]).

Resultate der Messungen an Oxysäuren.

2. E. Larsson und B. Adell haben in der III. Mitteilung die Glykolsäure und die α-Milchsäure untersucht. Im Vergleich mit Essigsäure hat die Glykolsäure bei den höheren Ionenkonzentrationen Werte für $-\log \varphi$, die höher als diejenigen der Essigsäure sind. Wie immer steigt der Unterschied mit steigender Ionenkonzentration. In 3 norm. Natriumchloridlösung ist der Unterschied zwischen den $-\log \varphi$-Werten der beiden Säuren 0·13. In 3 norm. Kaliumchloridlösung ist er etwa

---

[1]) I. Mitteilung: E. Larsson und B. Adell, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 352. 1931. II. Mitteilung: E. Larsson und B. Adell, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 381. 1931. III. Mitteilung: E. Larsson und B. Adell, Z. physikal. Ch. (A) **157**, 342. 1931. IV. Mitteilung: E. Larsson, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 306. 1932. V. Mitteilung: E. Larsson, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 315. 1932. VI. Mitteilung: E. Larsson, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 53. 1933. [2]) Bezüglich der Bedeutung der Bezeichnungen wird auf frühere Arbeiten hingewiesen.

halb so gross. Die α-Milchsäure zeigt im Vergleich mit der Propionsäure etwa dasselbe Verhalten. Tabelle 1 enthält die mit 100 multiplizierten Werte für die Differenz zwischen $-\log \varphi$ einer dieser Oxysäuren und demjenigen der entsprechenden unsubstituierten Säure.

Tabelle 1.

Säurepaar	Ionenkonzentration $NaCl$								Ionenkonzentration KCl							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Glykolsäure | Essigsäure	1	2	3	5	7	9	11	13	0	1	1	1	3	4	5	6
α-Milchsäure | Propionsäure . .	0	0	1	3	5	6	8	10	0	0	1	2	3	4	5	6
Mandelsäure | Phenylessigsäure	0	1	2	3	5	7	8	10	0	0	1	3	5	6	8	10
Äthoxyessigsäure | Essigsäure .	0	0	1	2	4	6	7	9	0	0	1	2	3	4	5	6
Phenoxyessigsäure | Essigsäure	−1	−1	0	1	2	3	4	6	−1	−1	0	1	3	4	6	7

Die Einführung einer Oxygruppe bei dem α-Kohlenstoffatom der Essigsäure und Propionsäure bedeutet eine Erhöhung der $-\log \varphi$-Werte, wenigstens bei den höheren Ionenkonzentrationen. Dies ist zum Teil auf die verschieden starke polare Natur der $C \cdot OH$- und $C \cdot H$-Bindungen zurückzuführen. Die α-Milchsäure ist ein Vertreter der α-Oxymonoalkylessigsäuren. Diese sind Säuren, worin ein aliphatisch gebundenes Kohlenstoffatom, ein Wasserstoffatom und eine Oxygruppe an dem α-Kohlenstoffatom der Säure gebunden sind:

$$C_{al} - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - COOH.$$

Man fragt sich nun, ob alle diese α-Oxymonoalkylessigsäuren in derselben Salzlösung gleichgrosse $-\log \varphi$-Werte haben. Dies trifft ja z. B. bei allen Monoalkylessigsäuren zu. Wegen der grossen Wirkung der Oxygruppe in α-Milchsäure wäre es aber nicht zu verwundern, wenn die $-\log \varphi$-Werte sich etwas von der Bindungsweise des mit C_{al} bezeichneten Kohlenstoffatoms erwiesen. Um diese Frage beantworten zu können, muss man eine grössere Anzahl Säuren von diesem Typus untersuchen. Leider ist die experimentelle Ausführung dieser Aufgabe aus präparativen Gründen schwierig. Die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen α-Oxymonoalkylessigsäuren sind sirupöse oder schlecht kristallisierende Körper, die nicht destilliert werden können. Ich habe daher bis auf weiteres die Beantwortung der Frage über das allgemeine Verhalten der α-Monooxymonoalkylessigsäuren aufgeschoben.

Die Phenylgruppe in α-Stellung verhält sich nicht wie eine Alkylgruppe. Die Phenylessigsäure und die Essigsäure haben etwas verschieden grosse Werte für $-\log \varphi$. Sonst hätte man die Phenylessigsäure zu den Monoalkylessigsäuren rechnen können und in der Mandelsäure einen zweiten Vertreter der α-Oxymonoalkylessigsäuren sehen. Die Einführung einer Oxygruppe in Phenylessigsäure erhöht $-\log \varphi$ (siehe Tabelle 1). Dies geht aus Messungen in der III. Mitteilung hervor.

3. Von α-Oxydialkylessigsäuren $\left(\begin{matrix} C_{al} \\ C_{al} \end{matrix}\!\!> C(OH)COOH\right)$ haben E. Larsson und B. Adell in der III. Mitteilung die Methyläthylglykolsäure untersucht. Ich habe nun das Material mit Messungen an Dimethyl- und Diäthylglykolsäure ergänzt.

Tabelle 2.

Säurepaar	Ionenkonzentration $NaCl$								Ionenkonzentration KCl							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Dimethylglykolsäure | Dimethylessigsäure	0	0	0	2	3	4	5	7	0	0	1	3	4	7	8	9
Methyläthylglykolsäure | Methyläthylessigsäure	1	1	1	0	3	4	5	5	1	1	2	3	3	4	5	6
Diäthylglykolsäure | Diäthylessigsäure	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1
α-Phenyl-α-oxypropionsäure | α-Phenylpropionsäure	0	0	1	2	4	5	6	8	0	1	1	2	4	5	6	7

Die Tabelle 2, welche wie Tabelle 1 zusammengestellt ist, zeigt, dass die Einführung einer Oxygruppe bei dem α-Kohlenstoffatom der Dimethyl- und Methyläthylessigsäuren bei den höheren Ionenkonzentrationen eine Erhöhung in den $-\log \varphi$-Werten bedeutet. Die Erhöhung ist ein wenig grösser bei der ersteren Säure als bei der zweiten. Die α-Oxysubstitution in Diäthylessigsäure hat dagegen keine nachweisbare Einwirkung auf $-\log \varphi$. Die Verhältnisse bei den α-Oxydialkylessigsäuren sind somit nicht so einfach wie bei den Dialkylessigsäuren selbst. Bei diesen könnten wir mit $-\log \varphi$-Werten rechnen, die nur von der Konzentration und Art des Salzes abhängig waren. Die Konstitution der Säuren hatte keinen sicher nachweisbaren Einfluss. Aus der Tabelle 2 ersehen wir auch die Wirkung der α-Oxysubstitution in α-Phenylpropionsäure.

4. Es ist nicht leicht rein aliphatische β-Oxysäuren darzustellen. Daher sind solche Säuren nicht früher untersucht worden. Ich habe nun Messungen an zwei solchen Säuren ausgeführt. Die Oxytrimethylessigsäure kristallisiert gut und bietet keine Schwierigkeiten bei der Reinigung. Eine Lösung von dem Natriumsalz der α-Methyl-β-oxybuttersäure wurde durch alkalische Hydrolyse des entsprechenden aus Tiglinsäurehydrobromid dargestellten β-Lactons dargestellt. Um auch einen Vertreter der β-Oxysäuren mit zwei Wasserstoffatomen bei dem α-Kohlenstoffatom zu erhalten, wurde die β-Phenyl-β-oxypropionsäure dargestellt und untersucht.

Tabelle 3.

Säurepaar	Ionenkonzentration *NaCl*								Ionenkonzentration *KCl*							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
α-Methyl-β-oxybuttersäure | Methyläthylessigsäure	1	0	1	-1	2	3	4	4	1	1	2	2	3	4	4	5
Oxytrimethylessigsäure | Trimethylessigsäure	0	0	0	0	1	2	2	3	0	0	0	1	1	2	2	2
β-Oxy-β-phenylpropionsäure | β-Phenylpropionsäure	0	0	1	1	2	3	3	4	0	0	1	1	2	2	3	4

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass die β-Substitution einer Oxygruppe in einer Säure eine erhöhende Wirkung auf die $-\log\varphi$-Werte haben. Die Wirkung ist verhältnismässig klein bei der Substitution in Trimethylessigsäure. Vergleichen wir die Wirkung der α- und β-Substitutionen in Methyläthylessigsäure miteinander, scheint die Wirkung der β-Substitution gross. Dies kann möglicherweise darauf beruhen, dass die Oxygruppe bei α-Substitution in einer Dialkylessigsäure wegen Einflüsse sterischer Art nicht ihre volle Wirkung auf die Aktivitätsfunktionen ausüben kann. Dadurch wird auch verständlich, warum wir eine Abnahme der Wirkung der α-Substitution in der Reihe Dimethyl-, Methyläthyl- und Diäthylglykolsäure gefunden haben.

5. Die γ-Oxyvaleriansäure hat, wie E. Larsson und B. Adell in der III. Mitteilung gezeigt haben, dieselben Werte der $-\log\varphi$-Funktion wie die Valeriansäure. Die γ-Oxyisocapronsäure verhält sich auch wie die unsubstituierte Säure. Dies geht aus Tabelle 4 hervor.

Tabelle 4 zeigt uns auch, dass die Oxygruppe in der ε-Stellung zu der Carboxylgruppe keine Einwirkung auf $-\log\varphi$ hat. Die unter-

Tabelle 4.

Säurepaar	Ionenkonzentration *NaCl*								Ionenkonzentration *KCl*							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
γ-Oxyvaleriansäure | Valeriansäure	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
γ-Oxyisocapronsäure | Isocapronsäure.	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	-2	-2	-2
ε-Oxy-β-methyl-ε-isopropylcapronsäure | normale Fettsäure	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

suchte Säure war die ε-Oxy-β-methyl-ε-isopropylcapronsäure. Die $-\log\varphi$-Werte dieser Säure würden eigentlich mit denjenigen der β-Methyl-ε-isopropylcapronsäure verglichen werden. Da ich keine Daten für die Werte dieser Säure habe, habe ich die Mittelwerte der normalen Fettsäuren verwendet. In den γ- und ε-Oxysäuren scheinen somit die Abstände zwischen Oxygruppe und Carboxylgruppe zu gross zu sein, damit die Oxygruppe einen merklichen Einfluss auf die Aktivitätsfunktionen haben konnte.

6. Schliesslich habe ich zwei Oxysäuren untersucht, in welchen die Wasserstoffatome der Oxygruppen mit einer Alkyl- oder Arylgruppe vertauscht worden sind. Diese Säuren waren die Äthoxy- und Phenoxyessigsäuren. Aus der Tabelle 1 geht hervor, dass die Einführung einer Äthoxy- oder eine Phenoxygruppe in Essigsäure eine Erhöhung in $-\log\varphi$ verursacht. In Kaliumchloridlösungen ist die Erhöhung etwa gleich derjenigen der Hydroxylgruppe. In Natriumchloridlösungen ist sie besonders bei der Phenoxygruppe kleiner.

Resultate der Messungen an Ketosäuren.

7. Tabelle 5 zeigt die Wirkung des Austausches zweier Wasserstoffatome in einer Fettsäure gegen eine Oxogruppe. Die Lävulinsäure haben schon E. Larsson und B. Adell in der III. Mitteilung untersucht. Wir sehen, dass die Oxygruppe in der Brenztraubensäure eine starke Wirkung auf $-\log\varphi$ ausübt. Die Wirkung ist in Natriumchloridlösungen etwa gleich derjenigen der Oxogruppe in derselben Stellung. In Kaliumchloridlösungen ist sie viel grösser. Die $-\log\varphi$-Werte für Acetessigsäure sind ein wenig höher als für Buttersäure. In gewöhnlichen Fällen würde die maximal gefundene Differenz zwischen den $-\log\varphi$-Werten dieser beiden Säuren als ausserhalb der Versuchsfehler liegend angesehen worden sein. Bei Acetessigsäure

müssen wir aber mit einer geringeren Genauigkeit der gefundenen $-\log \varphi$-Werte rechnen, weil diese Säure in halbneutralisierter Lösung allmählich in Aceton und Kohlensäure zerfällt. Trotzdem wage ich zu behaupten, dass die Oxogruppe in β-Stellung zu der Carboxylgruppe eine geringe Wirkung auf die $-\log \varphi$-Funktion ausübt. Die Lävulinsäure hat $-\log \varphi$-Werte, die höher als diejenigen der n-Valeriansäure sind. Die untersuchte δ-Ketosäure verhält sich wiederum wie die entsprechende unsubstituierte Säure.

Tabelle 5.

Säurepaar	Ionenkonzentration $NaCl$								Ionenkonzentration KCl							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Brenztraubensäure | Propionsäure	-2	-2	-1	2	5	8	12	15	-2	-2	-1	1	4	7	10	13
Acetessigsäure | Buttersäure	-1	-1	-1	0	1	1	2	4	-1	-1	0	0	0	1	2	3
Lävulinsäure | Valeriansäure	1	1	2	3	4	5	7	8	0	1	1	3	4	5	6	7
γ-Acetylbuttersäure | Capronsäure	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-2	—	—	—	—	—	-3	-2	-3

Die gefundene starke Wirkung der Oxogruppe in α-Stellung lässt uns vermuten, dass eine Wirkung in β-Stellung auch vorhanden sein soll. Dies trifft wahrscheinlich auch zu. Es ist aber eigentümlich, dass die beobachtete Wirkung so klein ist. Wir hätten keine oder eine sehr geringe Wirkung zu erwarten, wenn die Oxogruppe in der γ-Stellung sitzt, soweit nicht durch Krümmung der Kohlenstoffkette die Ketogruppe näher der Carboxylgruppe als in Acetessigsäure kommt. Die Kohlenstoffketten der normalen Fettsäuren sind aber nicht gekrümmt sondern zickzackförmig. Es ist kein Grund anzunehmen, dass der Teil der Kette zwischen den Carboxyl- und Ketogruppen in Lävulinsäure sich anders verhalten soll. Die gefundene Wirkung der Oxogruppe in Lävulinsäure wird daher unbegreiflich, wenn man nicht besondere Hypothesen zu Hilfe nimmt. — Es ist fraglich, ob die Ketosäuren in Lösung als wirkliche Ketosäuren vorliegen. Diese Säuren können z. B. als Hydrate, als oxysubstituierte ungesättigte Säuren, als Säuren mit ringförmiger Struktur vorhanden sein. Dies alles macht das Problem sehr kompliziert, besonders da man wenig darüber weiss, welche Formen in einer Lösung vorhanden sind, noch weniger darüber, wie das Verhältnis zwischen ihnen mit der Salzkonzentration variiert.

Experimenteller Teil.

8. Ich werde in dieser Abteilung in einem Zusammenhang in Form von den Tabellen 6 bis 25 die Messungen und Berechnungen an Oxy- und Oxosäuren mitteilen, auf welchen die Schlüsse über die Bedeutung der Oxy- und Oxosubstitution für die $-\log \varphi$-Funktion gegründet sind. Das Material ist in der üblichen Weise zusammengestellt und behandelt. Die Übersichtstabellen enthalten zum Vergleich auch die $-\log \varphi$-Werte der unsubstituierten Säuren. Diese sind aus den früheren Abhandlungen genommen. Da hier nicht die α-Phenylpropionsäure untersucht worden war, wurde jetzt auch diese Säure gemessen. Das Resultat ist in den Tabellen mitgenommen, trotzdem dass diese Säure keine Oxy- oder Oxosäure ist. Die Mehrzahl der in der Untersuchung verwendeten Präparate habe ich selbst dargestellt und gereinigt. Dabei wurden in der Literatur angegebene Methoden verwendet. Von γ-Oxyisocapronsäure und ε-Oxy-β-methyl-ε-isopropylcapronsäure wurden Lösungen der Natriumsalze durch Hydrolyse der entsprechenden Lactone dargestellt. Herr Privatdozent H. Sebelius hat diese beiden Lactone sowie die γ-Acetylbuttersäure zu meiner Verfügung gestellt, wofür ich ihm am besten danke. In der ähnlichen Weise wurde eine Lösung von α-methyl-β-oxybuttersaurem Natrium aus dem entsprechenden β-Lacton erhalten. Dieser wurde nach S. M. Hagman[1]) aus Tiglinsäurehydrobromid dargestellt. Acetessigsaures Natrium wurde durch Hydrolyse[2]) des Acetessigsäureäthylesters erhalten. Bei Messungen an den γ- und ε-Oxysäuren sowie an Acetessigsäure muss man beachten, dass die zu messenden Lösungen nicht haltbar sind. Besonders ist dies der Fall bei Acetessigsäure. Hier ist es notwendig, die Lösungen sofort nach ihrer Herstellung zu messen und die Änderung der Wasserstoffionenaktivität mit der Zeit zu beobachten und dann auf die Zeit Null zu extrapolieren. Bei dieser Säure konnte ich daher nur auf etwa 1 mVolt richtige Potentialmessungen erhalten.

Tabelle 6. Dimethylglykolsäure.

0·01 norm. NaB + 0·01 norm. HB + x norm. $NaCl$ bzw. KCl.

Stammlösung: 0·04 norm. NaB + 0·04 norm. HB.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
E ($NaCl$) .	220·4	225·9	228·3	231·4	234·3	236·4	238·1	238·7	239·3
E (KCl) . .	—	225·0	226·3	227·4	227·0	226·6	225·8	224·2	222·9

[1]) S. M. Hagman, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 652. 1922. [2]) G. Ljunggren, Bioch. Z. **145**, 422. 1924.

Tabelle 7. Diäthylglykolsäure.

0·01 norm. NaB + 0·01 norm. HB + x norm. $NaCl$ bzw. KCl.
Stammlösung: 0·04 norm. NaB + 0·04 norm. HB.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
$E(NaCl)$.	233·5	238·9	240·8	243·6	245·9	247·1	247·8	248·4	248·2
$E(KCl)$ . .	—	237·7	238·8	239·7	239·3	238·2	236·6	235·0	233·1

Tabelle 8. α-Phenyl-α-oxypropionsäure.

0·01 norm. NaB + 0·01 norm. HB + x norm. $NaCl$ bzw. KCl.
Stammlösung: 0·02 norm. NaB + 0·02 norm. HB.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
$E(NaCl)$.	248·5	253·8	255·8	259·1	262·3	264·6	266·1	267·9	268·8
$E(KCl)$ . .	—	252·3	253·6	255·2	255·9	255·5	255·2	254·3	253·2

Tabelle 9. α-Phenylpropionsäure.

0·01 norm. NaB + 0·01 norm. HB + x norm. $NaCl$ bzw. KCl.
Stammlösung: 0·02 norm. NaB + 0·02 norm. HB.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
$E(NaCl)$.	202·7	207·8	210·0	213·4	215·7	217·2	218·5	218·4	218·4
$E(KCl)$ . .	—	206·9	208·2	209·4	209·2	208·0	206·4	205·1	203·6

Tabelle 10. α-Methyl-β-oxybuttersäure.

0·005 norm. NaB + 0·005 norm. HB + 0·005 norm. $NaCl$ + x norm. $NaCl$ bzw. KCl.
Stammlösung: 0·02 norm. NaB + 0·02 norm. HB + 0·02 norm. $NaCl$.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
$E(NaCl)$.	185·5	190·6	193·1	196·3	198·9	200·5	201·6	202·2	202·5
$E(KCl)$ . .	—	189·9	191·0	192·3	192·2	191·1	189·5	187·7	185·9

Tabelle 11. Oxytrimethylessigsäure.

0·01 norm. NaB + 0·01 norm. HB + x norm. $NaCl$ bzw. KCl.
Stammlösung: 0·04 norm. NaB + 0·04 norm. HB.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
$E(NaCl)$.	172·6	178·6	180·6	184·3	187·3	189·1	190·4	191·2	192·0
$E(KCl)$ . .	—	177·5	179·0	180·5	180·3	179·9	178·1	177·0	175·9

Tabelle 12. β-Phenyl-β-oxypropionsäure.

0·01 norm. NaB + 0·01 norm. HB + x norm. $NaCl$ bzw. KCl.
Stammlösung: 0·04 norm. NaB + 0·04 norm. HB.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
$E(NaCl)$.	199·9	205·6	207·3	210·8	213·7	215·0	216·4	216·0	216·0
$E(KCl)$ . .	—	204·0	205·4	206·3	206·3	205·0	203·6	201·8	199·0

Tabelle 13. γ-Oxyisocapronsäure.

0·01 norm. *NaB* + 0·01 norm. *HB* + 0·01 norm. *NaCl* + *x* norm. *NaCl* bzw. *KCl*.
Stammlösung: 0·04 norm. *NaB*.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
E(*NaCl*) .	183·3	188·5	190·5	193·6	196·0	196·2	196·5	196·2	196·9
E(*KCl*) . .	—	187·3	188·3	188·9	188·1	186·4	184·2	181·3	179·0

Tabelle 14. ε-Oxy-β-methyl-ε-isopropylcapronsäure.

0·00359 norm. *NaB* + 0·01 norm. *HB* + 0·006 norm. *NaCl* + *x* norm. *NaCl* bzw. *KCl*.
Stammlösung: 0·0359 norm. *NaB* + 0·1 norm. *HB* + 0·06 norm. *NaCl*.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
E(*NaCl*) .	186·4	191·4	193·3	196·2	198·4	199·2	199·9	199·8	199·5
E(*KCl*) . .	—	190·6	191·5	192·1	191·3	190·1	187·5	185·3	182·4

Tabelle 15. Äthoxyessigsäure.

0·01 norm. *NaB* + 0·01 norm. *HB* + *x* norm. *NaCl* bzw. *KCl*.
Stammlösung: 0·04 norm. *NaB* + 0·04 norm. *HB*.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
E(*NaCl*) .	242·0	247·4	249·0	252·7	255·5	257·5	258·6	259·7	260·4
E(*KCl*) . .	—	245·9	246·9	248·0	247·7	246·6	245·0	243·2	241·2

Tabelle 16. Phenoxyessigsäure.

0·005 norm. *NaB* + 0·005 norm. *HB* + *x* norm. *NaCl* bzw. *KCl*.
Stammlösung: 0·04 norm. *NaB* + 0·04 norm. *HB*.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
E(*NaCl*) .	266·0	270·1	272·0	274·5	277·7	279·4	281·8	283·0	284·4
E(*KCl*) . .	—	269·1	269·9	270·8	271·0	270·6	269·9	269·2	268·1

Tabelle 17. Brenztraubensäure.

0·00930 norm. *NaB* + 0·00930 norm. *HB* + *x* norm. *NaCl* bzw. *KCl*.
Stammlösung: 0·0373 norm. *NaB* + 0·0373 norm. *HB*.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
E(*NaCl*) .	286·8	289·8	292·0	294·4	298·1	301·1	304·0	306·6	309·3
E(*KCl*) . .	—	288·8	289·1	290·4	291·0	291·5	291·6	291·6	291·4

Tabelle 18. Acetessigsäure.

0·01 norm. *NaB* + 0·01 norm. *HB* + 0·01 norm. *NaCl* + *x* norm. *NaCl* bzw. *KCl*.
Stammlösung: 0·04 norm. *NaB*.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
E(*NaCl*) .	242·3	247·5	249·8	252·2	254·6	256·0	257·5	258·2	258·1
E(*KCl*) . .	—	245·7	246·7	247·8	248·1	246·9	245·0	243·0	240·0

Tabelle 19. γ-Acetylbuttersäure.

0·005 norm. NaB + 0·005 norm. HB + 0·0055 norm. $NaCl$ + x norm. $NaCl$ bzw. KCl.
Stammlösung: 0·05 norm. NaB + 0·05 norm. HB + 0·055 norm. $NaCl$.

x	0·0	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
$E(NaCl)$.	184·7	189·5	192·1	194·7	196·8	197·7	197·9	197·7	197·7
$E(KCl)$ . .	—	—	—	—	—	—	185·0	182·7	180·3

Tabelle 20.

$-\log K_a$ und K_a von Säuren (18° C).

Säure	$-\log K_a$	$K_a \cdot 10^5$	Säure	$-\log K_a$	$K_a \cdot 10^5$
Dimethylglykolsäure . .	4·037	9·2	γ-Oxyisocapronsäure . .	4·691	2·04
Diäthylglykolsäure . . .	3·803	15·7	ε-Oxy-β-methyl-ε-isopropylcapronsäure	5·075	0·84
α-Phenyl-α-oxypropionsäure	3·532	29·4	Äthoxyessigsäure	3·651	22·3
α-Phenylpropionsäure . .	4·350	4·5	Phenoxyessigsäure	3·123	75
α-Methyl-β-oxybuttersäure	4·648	2·25	Brenztraubensäure	2·750	178
Oxytrimethylessigsäure .	4·874	1·34	Acetessigsäure	3·65	22
β-Phenyl-β-oxypropionsäure	4·400	4·0	γ-Acetylbuttersäure . . .	4·661	2·18

Tabelle 21.

Säure	$NaCl$			
	α	β	α'	β'
Dimethylglykolsäure	0·2733	+ 0·0091	0·4637	— 0·1878
Diäthylglykolsäure	0·2705	— 0·0154	0·4609	— 0·2123
α-Phenyl-α-oxypropionsäure	0·2662	+ 0·0204	0·4566	— 0·1765
α-Phenylpropionsäure	0·2695	— 0·0064	0·4599	— 0·2033
α-Methyl-β-oxybuttersäure	0·2682	+ 0·0006	0·4586	— 0·1963
Oxytrimethylessigsäure	0·2812	+ 0·0071	0·4716	— 0·1898
β-Phenyl-β-oxypropionsäure	0·2835	— 0·0101	0·4739	— 0·2070
γ-Oxyisocapronsäure	0·2740	— 0·0241	0·4644	— 0·2210
ε-Oxy-β-methyl-ε-isopropylcapronsäure . .	0·2578	— 0·0178	0·4482	— 0·2147
Äthoxyessigsäure	0·2668	+ 0·0086	0·4572	— 0·1883
Phenoxyessigsäure	0·2548	+ 0·0026	0·4452	— 0·1943
Brenztraubensäure	0·2265	+ 0·0515	0·4169	— 0·1454
Acetessigsäure	0·253	+ 0·002	0·444	— 0·195
γ-Acetylbuttersäure	0·2659	— 0·0228	0·4563	— 0·2197

Tabelle 21 (Fortsetzung).

Säure	KCl			
	α	β	α'	β'
Dimethylglykolsäure	0·2740	— 0·0667	0·4666	— 0·2227
Diäthylglykolsäure	0·2707	— 0·0824	0·4633	— 0·2384
α-Phenyl-α-oxypropionsäure	0·2704	— 0·0503	0·4630	— 0·2063
α-Phenylpropionsäure	0·2686	— 0·0730	0·4612	— 0·2290
α-Methyl-β-oxybuttersäure	0·2782	— 0·0793	0·4708	— 0·2353
Oxytrimethylessigsäure	0·2886	— 0·0696	0·4812	— 0·2256
β-Phenyl-β-oxypropionsäure	0·2769	— 0·0829	0·4695	— 0·2389
γ-Oxyisocapronsäure	0·2705	— 0·1019	0·4631	— 0·2579
ε-Oxy-β-methyl-ε-isopropylcapronsäure	0·2687	— 0·0997	0·4613	— 0·2557
Äthoxyessigsäure	0·2707	— 0·0823	0·4633	— 0·2383
Phenoxyessigsäure	0·2579	— 0·0727	0·4505	— 0·2287
Brenztraubensäure	0·2275	— 0·0361	0·4201	— 0·1921
Acetessigsäure	0·258	— 0·082	0·450	— 0·238
γ-Acetylbuttersäure	—	—	—	—

Tabelle 22. $-\log\psi$ von Säuren in Natriumchloridlösungen.

Säure	Ionenkonzentration							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Dimethylglykolsäure	0·128	0·162	0·222	0·282	0·327	0·363	0·394	0·422
Diäthylglykolsäure	0·124	0·155	0·207	0·255	0·287	0·310	0·329	0·344
α-Phenyl-α-oxypropionsäure	0·126	0·160	0·222	0·287	0·335	0·376	0·412	0·445
α-Phenylpropionsäure	0·126	0·156	0·211	0·263	0·299	0·327	0·350	0·370
α-Methyl-β-oxybuttersäure	0·125	0·157	0·213	0·269	0·308	0·339	0·366	0·389
Oxytrimethylessigsäure	0·131	0·166	0·227	0·288	0·333	0·369	0·399	0·427
β-Phenyl-β-oxypropionsäure	0·131	0·164	0·220	0·273	0·309	0·337	0·360	0·379
γ-Oxyisocapronsäure	0·125	0·155	0·205	0·250	0·277	0·297	0·312	0·323
ε-Oxy-β-methyl-ε-isopropylcapronsäure	0·118	0·147	0·196	0·240	0·268	0·289	0·305	0·318
Äthoxyessigsäure	0·125	0·158	0·216	0·275	0·318	0·353	0·384	0·411
Phenoxyessigsäure	0·119	0·150	0·204	0·257	0·296	0·326	0·352	0·375
Brenztraubensäure	0·110	0·143	0·206	0·278	0·337	0·388	0·436	0·481
Acetessigsäure	0·12	0·15	0·20	0·26	0·29	0·32	0·35	0·37
γ-Acetylbuttersäure	0·122	0·151	0·190	0·243	0·270	0·281	0·304	0·315

Tabelle 23. $-\log\psi$ von Säuren in Kaliumchloridlösungen.

Säure	Ionenkonzentration							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Dimethylglykolsäure	0·120	0·147	0·184	0·207	0·214	0·212	0·205	0·195
Diäthylglykolsäure	0·117	0·142	0·174	0·188	0·186	0·176	0·161	0·143
α-Phenyl-α-oxypropionsäure	0·121	0·148	0·189	0·220	0·234	0·240	0·241	0·239

Tabelle 23 (Fortsetzung).

Säure	Ionenkonzentration							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
α-Phenylpropionsäure	0·117	0·143	0·177	0·196	0·198	0·192	0·182	0·168
α-Methyl-β-oxybuttersäure	0·121	0·147	0·181	0·199	0·200	0·192	0·179	0·163
Oxytrimethylessigsäure	0·127	0·155	0·194	0·219	0·226	0·224	0·218	0·207
β-Phenyl-β-oxypropionsäure	0·120	0·145	0·178	0·194	0·193	0·183	0·169	0·151
γ-Oxyisocapronsäure	0·115	0·138	0·164	0·169	0·157	0·137	0·112	0·084
ε-Oxy-β-methyl-ε-isopropylcapronsäure	0·124	0·137	0·163	0·169	0·158	0·139	0·115	0·088
Äthoxyessigsäure	0·117	0·142	0·174	0·188	0·186	0·177	0·161	0·144
Phenoxyessigsäure	0·112	0·136	0·168	0·185	0·186	0·180	0·168	0·154
Brenztraubensäure	0·102	0·126	0·163	0·191	0·206	0·214	0·219	0·220
Acetessigsäure	0·11	0·13	0·16	0·18	0·17	0·16	0·14	0·13

Tabelle 24. $-\log \varphi$ von Säuren in Natriumchloridlösungen.

Säure	Ionenkonzentration							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Dimethylglykolsäure	0·193	0·230	0·269	0·265	0·229	0·174	0·108	0·034
Dimethylessigsäure	0·196	0·232	0·265	0·249	0·200	0·133	0·054	− 0·034
Methyläthylglykolsäure	0·195	0·232	0·269	0·261	0·221	0·162	0·092	0·011
Methyläthylessigsäure	0·190	0·225	0·256	0·257	0·190	0·124	0·045	− 0·042
Diäthylglykolsäure	0·190	0·224	0·255	0·238	0·189	0·122	0·043	− 0·044
Diäthylessigsäure	0·191	0·225	0·255	0·236	0·184	0·115	0·033	− 0·057
α-Phenyl-α-oxypropionsäure	0·191	0·228	0·269	0·269	0·237	0·188	0·127	0·057
α-Phenylpropionsäure	0·190	0·225	0·258	0·246	0·201	0·139	0·064	− 0·019
α-Methyl-β-oxybuttersäure	0·200	0·226	0·261	0·252	0·210	0·151	0·080	− 0·001
Methyläthylessigsäure	0·190	0·225	0·256	0·257	0·190	0·124	0·045	− 0·042
Oxytrimethylessigsäure	0·197	0·234	0·275	0·271	0·235	0·180	0·114	0·039
Trimethylessigsäure	0·201	0·238	0·276	0·267	0·224	0·163	0·090	0·008
β-Phenyl-β-oxypropionsäure	0·196	0·232	0·268	0·256	0·211	0·149	0·074	− 0·009
β-Phenylpropionsäure	0·194	0·229	0·260	0·243	0·192	0·124	0·044	− 0·047
γ-Oxyisocapronsäure	0·190	0·224	0·253	0·233	0·179	0·109	0·026	− 0·065
Isocapronsäure	0·187	0·220	0·248	0·228	0·176	0·107	0·025	− 0·066
ε-Oxy-β-methyl-ε-isopropylcapronsäure	0·184	0·216	0·243	0·223	0·170	0·101	0·020	− 0·070
Normale Fettsäure	0·192	0·226	0·256	0·236	0·184	0·114	0·032	− 0·059
Äthoxyessigsäure	0·190	0·226	0·264	0·258	0·220	0·165	0·098	0·023
Phenoxyessigsäure	0·184	0·218	0·251	0·240	0·198	0·138	0·067	− 0·013
Essigsäure	0·192	0·226	0·255	0·234	0·180	0·108	0·024	− 0·068
Brenztraubensäure	0·176	0·211	0·253	0·261	0·239	0·200	0·151	0·093
Propionsäure	0·196	0·230	0·261	0·241	0·187	0·116	0·032	− 0·060

Tabelle 24 (Fortsetzung).

Säure	Ionenkonzentration							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Acetessigsäure	0·18	0·22	0·25	0·24	0·20	0·13	0·06	— 0·02
Buttersäure	0·195	0·230	0·260	0·241	0·189	0·118	0·036	— 0·055
γ-Acetylbuttersäure	0·188	0·220	0·237	0·226	0·172	0·101	0·018	— 0·073
n-Capronsäure	0·188	0·221	0·251	0·231	0·180	0·111	0·031	— 0·058

Tabelle 25. — log φ von Säuren in Kaliumchloridlösungen.

Säure	Ionenkonzentration							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Dimethylglykolsäure	0·191	0·225	0·255	0·239	0·192	0·130	0·059	— 0·020
Dimethylessigsäure	0·192	0·224	0·245	0·213	0·150	0·056	— 0·017	— 0·112
Methyläthylglykolsäure	0·192	0·225	0·253	0·232	0·181	0·115	0·040	— 0·043
Methyläthylessigsäure	0·185	0·215	0·237	0·207	0·147	0·073	— 0·011	— 0·101
Diäthylglykolsäure	0·188	0·220	0·245	0·220	0·164	0·094	0·015	— 0·072
Diäthylessigsäure	0·186	0·217	0·241	0·213	0·156	0·084	0·003	— 0·086
α-Phenyl-α-oxypropionsäure	0·191	0·226	0·261	0·251	0·212	0·158	0·095	0·024
α-Phenylpropionsäure	0·188	0·221	0·248	0·227	0·176	0·111	0·035	— 0·046
α-Methyl-β-oxybuttersäure	0·192	0·225	0·252	0·230	0·178	0·110	0·033	— 0·052
Methyläthylessigsäure	0·185	0·215	0.237	0·207	0·147	0·073	— 0·011	— 0·101
Oxytrimethylessigsäure	0·198	0·233	0·266	0·250	0·204	0·143	0·071	— 0·007
Trimethylessigsäure	0·199	0·234	0·264	0·245	0·194	0·128	0·052	— 0·031
β-Phenyl-β-oxypropionsäure	0·191	0·224	0·250	0·225	0·171	0·101	0·022	— 0·064
β-Phenylpropionsäure	0·189	0·221	0·243	0·213	0·153	0·078	— 0·007	— 0·099
γ-Oxyisocapronsäure	0·186	0·216	0·235	0·200	0·135	0·055	— 0·034	— 0·130
Isocapronsäure	0·189	0·220	0·241	0·209	0·147	0·070	— 0·017	— 0·110
ε-Oxy-β-methyl-ε-isopropylcapronsäure	0·195	0·216	0·235	0·200	0·136	0·057	— 0·031	— 0·126
Normale Fettsäure	0·191	0·222	0·245	0·210	0·147	0·068	— 0·020	— 0·116
Äthoxyessigsäure	0·188	0·220	0·245	0·220	0·165	0·095	0·015	— 0·071
Phenoxyessigsäure	0·183	0·215	0·240	0·216	0·164	0·098	0·022	— 0·061
Essigsäure	0·190	0·220	0·240	0·203	0·137	0·056	— 0·035	— 0·133
Brenztraubensäure	0·173	0·204	0·234	0·223	0·184	0·133	0·072	0·005
Propionsäure	0·193	0·224	0·244	0·210	0·144	0·063	— 0·027	— 0·125
Acetessigsäure	0·18	0·21	0·24	0·21	0·15	0·08	0·00	— 0·09
Buttersäure	0·192	0·223	0·244	0·210	0·146	0·066	— 0·024	— 0·120
γ-Acetylbuttersäure	—	—	—	—	—	0·04	— 0·04	— 0·04
n-Capronsäure	—	—	—	—	—	0·070	— 0·017	— 0·112

Lund, Chemisches Institut der Universität.
April 1933.

Mikropyknometer zur Bestimmung von Verschiebungen im Isotopenverhältnis des Wassers.

Von

E. S. Gilfillan[1]) und M. Polanyi.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 33.)

Es wird die Konstruktion und Verwendung eines Mikropyknometers für Wasser beschrieben, das gestattet 10^{-5} bis 10^{-2} mg zu wägen.

O. Stern und M. Volmer[2]) haben eine Methode zur Bestimmung der Dichte des Wassers gegeben, welche zur Messung kleinerer Dichteabweichungen, wie sie als Folge einer Verschiebung des Isotopenverhältnisses auftreten, besonders geeignet ist. Sie lassen ein Pyknometer (von etwa 1 cm³ Fassungsraum), das mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt ist, in gewöhnliches Wasser eintauchen und messen mit einer ebenfalls unter Wasser stehenden Nernst-Waage den Auftrieb bzw. die Differenz des Auftriebes gegenüber dem Fall einer Füllung mit gewöhnlichem Wasser.

Da man bei verschiedenen Problemen, die wir im Auge haben, insbesondere zur Bestimmung des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeiten von Isotopen[3]) sowie auch bei der Verwendung von Proben mit künstlich verschobenem Isotopenverhältnis für organisch-chemische Arbeiten die Dichte sehr kleiner Wassermengen feststellen muss, haben wir diese Methode auf folgende Mikroform gebracht:

Fig. 1. Mikropyknometer in etwa zweifacher Vergrösserung.

Als Pyknometergefäss dient eine etwa 6 mm lange Kapillare von etwa 1 mm Weite, die an einem Ende geschlossen und am anderen Ende zu einer Spitze ausgezogen ist, welche eine Öffnung von etwa 0·02 mm Weite trägt (Fig. 1). Am geschlossenen Ende des Pyknometers ist eine kleine Glasblase angebracht, welche so abgemessen ist, dass ihr Auftrieb das mit gewöhnlichem Wasser gefüllte Pyknometer bei Eistemperatur ungefähr in Schwebe hält[4]).

[1]) Sheldon Fellow of Harvard University. [2]) O. Stern und M. Volmer, Ann. Physik **59**, 225. 1919. [3]) Vgl. Cremer und Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 443. 1933. [4]) Die Idee der Aufhängung des Pyknometers auf eine Glasblase

Das Prinzip der Messung beruht in der Variierung und Ablesung des hydrostatischen Druckes, der über dem Wasser herrscht, in dem das gefüllte Pyknometer schwebt. Der Aussendruck ändert nämlich das Volumen der Glasblase, an dem das Pyknometer hängt und verändert dadurch ihren Auftrieb. (Um die Druckempfindlichkeit der Blase zu erhöhen, wird ihr eine etwas abgeflachte Form gegeben.) Die Empfindlichkeit der Glasblase wurde so gewählt, dass eine Änderung des Aussendruckes um 1 cm *Hg* eine Änderung des Auftriebes von etwa 10^{-4} mg bedingte. Rechnet man mit einer Genauigkeit von 1 mm *Hg* und 1 Atm. Variationsbereich der Druckmessung, so ist ein Messbereich von etwa 10^{-5} bis 10^{-2} mg umfasst.

In unseren Versuchen wurde der Druck lediglich nach unten zu variiert durch Absaugen mit der Wasserstahlpumpe; man könnte aber leicht auch Überdruck verwenden.

Der Wasserbehälter, in den das Pyknometer eingetaucht wird, ist ein oben geöffnetes Rohr (Steigrohr), von etwa 1 cm Durchmesser, das sich in einem Eisbad befindet. Das Rohr trägt ein geeignetes Fenster, durch das man die Bewegungen des Pyknometers mit Mikroskop und Okularskala beobachtet. Ein Steigen oder Fallen des Pyknometers um $^1/_{100}$ mm in 20 Minuten war auf die Weise noch nachweisbar. Durch die getroffene Wahl der Versuchstemperatur und die angegebenen Abmessungen des Steigrohres wurden Störungen der Messung durch Konvektionsströme vermieden.

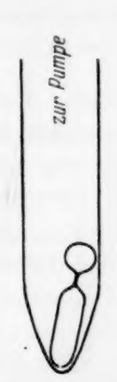


Fig. 2. Anordnung zur Füllung des Mikropyknometers mit dem Versuchswasser.

Die Füllung des Pyknometers mit Wasser erfolgt in einem Behälter (Fig. 2), der mit der Vakuumpumpe verbunden ist. In das nach unten spitz zulaufende Ende des Behälters wird das Wasser im Vakuum eindestilliert. Man lässt hierzu bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten luftfreien Wasserdampf eintreten und kondensiert ihn durch Eiskühlung. Die Pyknometerspitze, die am Boden des Behälters ruht, befindet sich dann unter Wasser. Indem man Luft in den Behälter einlässt, drückt man das Wasser in den Pyknometerraum hinein.

---

verdanken wir Prof. Volmer, der vorschlug, die Fallgeschwindigkeit des Pyknometers zu bestimmen.

Die Leerung des Pyknometers wird durch Verdampfung des Wassers im Vakuum ausgeführt.

Störungen können hauptsächlich durch am Pyknometer haftende Luftblasen und Staubteilchen eintreten. Man beseitigt diese womöglich durch Schwenken im Wasser und Reiben gegen die nassen Wände des Steigrohres. Gegebenenfalls ist eine Reinigung mit konzentrierter Salzsäure vorzunehmen. Temperaturerhöhungen (Auskochen bei Atmosphärendruck) sind zu vermeiden, da sie eine längere Nachwirkung hinterlassen. Sollte es in Zukunft gelingen, die Pyknometer aus Quarz herzustellen, so würde die Temperaturempfindlichkeit vermutlich wegfallen.

Das nachfolgende Versuchsbeispiel zeigt, dass bei vollständiger Wiederholung einer Messung (Entleerung und Neufüllung des Pyknometers) eine Änderung des Resultates eintritt, die einen Gang in Richtung eines scheinbaren Schwererwerdens aufweist. Das Vorhandensein dieses Ganges, den wir noch nicht recht verstehen können, bringt es mit sich, dass man vor und nach Einfüllung einer unbekannten Probe je zwei Messungen mit gewöhnlichem Wasser auszuführen hat.

Tabelle. Drei Versuchsreihen an verschiedenen Tagen mit gewöhnlichem Wasser (Leerversuche). Abgelesene Drucke in Millimeter *Hg*.

	I	II	III	IV	V
1. Versuchsreihe	63·1	61·7	59·5	60·1	58·9
2. „	62·8	62·6	61·5	60·7	59·9
3. „	61·5	60·5	60·1	59·9	59·3

Nach jeder Versuchsreihe ist das Pyknometer mit konzentrierter Salzsäure gewaschen worden.

Weitere[1]) Untersuchungen über die Viscosität und Elastizität von Solen.

Von

Bruno Rabinowitsch.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hess.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 6. 33.)

An Cellitlösungen verschiedener Konzentration und in verschiedenen Lösungsmitteln wird der Strömungswiderstand beim Durchfliessen von Kapillaren experimentell untersucht. In einem weiten Bereich von Überdrucken, Kapillarradien und -längen erweist sich die Strömung als laminar und stationär. Die Lösungen gehorchen einem Reibungsgesetz, das sich als nichtlineare Beziehung zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle darstellt und zwei Materialkonstanten enthält; das Reibungsgesetz gilt für alle untersuchten Konzentrationen und Lösungsmittel. Aus den Konstanten des Reibungsgesetzes lassen sich der (von der Beanspruchungsart unabhängige) Reibungskoeffizient, der Elastizitätsmodul und die Relaxationszeit berechnen.

1. Einleitung.

Zahlreiche in der letzten Zeit durchgeführte Untersuchungen[2]) haben ergeben, dass verschiedene Kolloide beim Durchströmen durch Kapillaren sowie bei der Untersuchung im Couette-Apparat ein komplizierteres Verhalten in bezug auf ihre Zähigkeitseigenschaften zeigen als die gewöhnlichen Flüssigkeiten. In der kolloidchemischen Literatur werden diese Anomalien meist als Strukturviscosität bezeichnet. Bei Kapillarversuchen wurde diese Strukturviscosität derart beschrieben, dass der scheinbare Reibungskoeffizient, den man für jeden Überdruck nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz berechnet, in Wirklichkeit von dem jeweiligen Überdruck abhängig ist; er verändert sich in der Richtung, dass er mit zunehmenden Überdruck abnimmt.

Man hat die Strukturviscosität quantitativ dahin formuliert, dass bei kleinen Überdrucken die Materialien sich ganz anders verhalten als die gewöhnlichen Flüssigkeiten; erst bei grösseren Überdrucken

[1]) B. Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 1. 1929. [2]) Zusammenfassende Darstellungen vgl. J. Duclaux, Viscosité et rigidité des liquides, Paris 1931. E. Hatschek, The viscosity of Liquids, London 1928; dort auch weitere Literatur.

sollen die Abweichungen verschwinden und der für den Reibungskoeffizienten ermittelte Wert soll konstant werden. Formelmässig wird dies beispielsweise durch die Gleichung von de Waele[1]), Wo. Ostwald[2]) und die Ansätze von Bingham[3]) und Reiner[4]) wiedergegeben.

Der Verfasser hat vor mehreren Jahren an Lösungen von Celluloseestern und von Rohkautschuk gleichfalls Zähigkeitsanomalien gefunden[5]), die qualitativ in derselben Richtung lagen wie die früher beobachteten. Ihr quantitativer Verlauf war jedoch mit den älteren Formulierungen nicht vereinbar. Es zeigte sich nämlich, dass bei hinreichend *kleinen* Überdrucken die untersuchten Lösungen dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz folgen, während bei hohen Überdrucken Abweichungen von diesem Gesetz eintreten.

Bei dieser Untersuchung wurde von vornherein Wert darauf gelegt, zwischen solchen Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zu unterscheiden, die durch die Strömungsform verursacht und solchen, die durch die Eigenschaften der Lösungen bedingt sind. Bekanntlich gilt das Hagen-Poiseuillesche Gesetz auch für gewöhnliche Flüssigkeiten nur dann, wenn die Strömung laminar und stationär ist. (Dies ist erfahrungsgemäss bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten der Fall.) Bei grösseren Strömungsgeschwindigkeiten wird die Strömung turbulent, und das Hagen-Poiseuillesche Gesetz verliert dann seine Gültigkeit. Bei Turbulenz kann das Hagen-Poiseuillesche Gesetz nicht mehr zur Bestimmung des Reibungskoeffizienten gewöhnlicher Flüssigkeiten herangezogen werden, der scheinbare Reibungskoeffizient verändert sich in formelmässig nicht erfassbarer Weise. Er wird grösser als bei der laminaren Strömung; seine Veränderung liegt also in umgekehrter Richtung als die durch die Materialeigenschaften von Kolloiden bedingten Zähigkeitsanomalien.

In einer weiteren Arbeit[6]) wurde an verschiedenen Materialien, nämlich Cellitlösungen verschiedener Konzentration, versucht, empirisch eine eindeutige Beziehung zwischen Deformationsgeschwindigkeit und Schubspannung zu finden. Dabei ergab sich die folgende Gleichung:

$$\frac{\partial v}{\partial r} = UP + VP^3. \qquad (1)$$

---

[1]) A. de Waele, J. Oil and Colour Chem. Assoc. **6**, 33. 1923. [2]) Wo. Ostwald und Mitarbeiter, Koll. Z. **36**, 99. 1925; **43**, 155, 181, 190, 199, 210. 1927; **38**, 261. 1926 usw. [3]) Bingham, Fluidity and Plasticity, New York 1922. Pr. Am. Soc. Test. Mat. **19**, 641. 1929. [4]) M. Reiner, Koll. Z. **39**, 80, 314. 1926; **43**, 1, 72. 1927. [5]) Loc. cit. [6]) R. Eisenschitz und B. Rabinowitsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2522. 1931.

Aus den Materialkonstanten U und V hat EISENSCHITZ[1]) den von der Beanspruchung unabhängigen Reibungskoeffizienten η und den Elastizitätsmodul γ berechnet.

Bei der Berechnung von γ als Funktion der Konzentration zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, dass γ mit zunehmender Verdünnung kleiner wurde, obwohl man dem reinen Lösungsmittel ein unendlich grosses γ zuschreiben muss. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass auch die verdünntesten untersuchten Cellitlösungen nicht die Eigenschaften verdünnter Lösungen, sondern eher die eines gequollenen Festkörpers besitzen.

Es erschien nun wichtig, zu prüfen, ob man das Reibungsgesetz [Gleichung (1)] und die merkwürdige Konzentrationsabhängigkeit der Materialkonstanten bei einer grösseren Anzahl von Lösungen finden könnte. Daher wurden weitere Lösungen von Cellit untersucht, in denen statt Aceton andere Lösungsmittel verwendet wurden, und zwar

Dioxan,
Methylacetat,
Furfurol.

Die Konzentration wurde in etwa demselben Bereich variiert, wie bei den Acetonversuchen.

Als gelöster Stoff wurde in allen Fällen BAYER-Cellit von der I. G. Farbenindustrie A.-G. verwendet.

Die Lösungen wurden nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten untersucht, und zwar nach der Veränderung ihrer mechanischen Eigenschaften

1. mit der Konzentration,
2. mit dem Lösungsmittel.

Bei den Konzentrationsversuchen wurde der Gehalt an Lösungsmittel (Aceton) in geringeren Intervallen (0·5 bzw. 1·5%) verändert als bei den Lösungsmittelversuchen (5%). Bei letzteren handelte es sich nur darum, zunächst in grossen Zügen das Verhalten eines Lösungsmittels zu erfassen.

Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften dieser Celluloselösungen wurde hier zunächst ihr Verhalten beim Auspressen aus Kapillaren untersucht.

---

[1]) Ausführliche Darstellung bei R. EISENSCHITZ, Koll. Z. im Druck.

2. Apparatur.

Auch hier wurden nur solche Apparaturen verwendet, bei welchen die jeweilig angelegte Schubspannung einwandfrei gemessen werden konnte. Hierzu eignet sich, wie bereits in einer früheren Arbeit[1]) erwähnt, für niedrige Schubspannungen das Viscosimeter nach OSTWALD-AUERBACH, für hohe Schubspannungen das nach B. RABINOWITSCH. Die genaue Beschreibung dieser Apparatur ist den oben zitierten Arbeiten zu entnehmen und erübrigt sich daher an dieser Stelle.

Bei den Versuchen im OSTWALD-AUERBACH-Viscosimeter wurden in üblicher Weise die Versuche durchgeführt und die Kapillardimensionen sorgfältig ermittelt. In der Apparatur von B. RABINOWITSCH wurden zur sukzessiven Überstreichung eines grösseren Schubspannungsgebietes Überdruck-, Querschnitt- und Längenversuche (d. h. solche bei konstanter Kapillarlänge bzw. konstantem Querschnitt oder bei konstantem Überdruck) kombiniert. Bei den Lösungen kleiner Viscosität wurden Kapillaren bis zu 0·01 mm Lumen verwendet, um Störungen durch Eintritt der Turbulenz zu vermeiden, während bei den hochviscosen Lösungen Röhren bis zu 1 mm lichte Weite herangezogen werden mussten. Die Kapillarlänge wurde zwischen 10 mm und 900 mm variiert, je nach der gewünschten Schubspannung.

Auch die Versuchsdurchführung ist in den zitierten Arbeiten ausführlich beschrieben. An dieser Stelle sei nur kurz darauf hingewiesen, wie die bei geringen Schubspannungen vorgenommenen Messungen vor Fehlern durch Abdunsten des leichtflüchtigen Lösungsmittels geschützt wurden.

Die Strömung bei den hochviscosen Lösungen war unter niedriger Schubspannung so langsam, dass der Einzelversuch über grössere Zeiten (bis zu 2 Stunden) ausgedehnt werden musste, um messbare Ausflussmengen zu ergeben. Da ein Abdunsten des Lösungsmittels während dieser Zeit sich nicht vermeiden lässt, würde bei der Wägung der Ausflussmenge leicht ein Fehler eintreten. Um dies zu vermeiden, wurde die ausgeflossene Celluloselösung im Trockenschrank vollständig eingedunstet. Der Rückstand wurde dann bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und auf Grund einer parallel durchgeführten Konzentrationsbestimmung, die gleichzeitig eine Kontrolle der angesetzten Konzentration ergab, auf die Menge der ausgepressten

[1]) R. EISENSCHITZ und B. RABINOWITSCH, loc. cit.

Lösung umgerechnet. Bei dieser Bestimmungsmethode ist es offenbar gleichgültig, ob und wieviel Lösungsmittel während des Versuches aus der Lösung nach Passieren der Kapillare verdunstet ist.

3. Darstellung und Auswertung der Versuche.

Die direkten Messergebnisse erstrecken sich auf folgende Grössen:

R = Kapillarradius, l = Kapillarlänge, p = Überdruck,

M = Ausflussmenge (Gramm), d = Dichte der Lösung,

t = Ausflusszeit, $Q = \frac{M}{t \cdot d}$ = Strömungsvolumen.

Ferner wurde die jeweilige Versuchstemperatur abgelesen.

Nach WEISSENBERG[1]) hat man die Auswertung der Versuchsergebnisse in zwei Schritten durchzuführen: Zuerst hat man die Strömungsform nachzuprüfen, in unserem Falle also festzustellen, ob die Strömung in den Kapillaren laminar und stationär ist. Als zweites hat man den für das untersuchte Material allein charakteristischen Zusammenhang zwischen den dynamischen und den kinematischen Grössen für diese Strömungsform unabhängig von jeder Apparatkonstanten zu ermitteln, in unserem Falle also das Reibungsgesetz der laminaren, stationären Strömung. Für die Durchführung dieser beiden Schritte hat WEISSENBERG eine Theorie entwickelt, die wir in Anwendung auf unseren Fall folgendermassen wiedergeben.

Bei einer laminaren und stationären Strömung muss, gleichgültig wie die mechanischen Eigenschaften der strömenden Flüssigkeit sonst auch sein mögen, ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Deformationsgeschwindigkeit und der Spannung bestehen. Wir schreiben dies in folgender Form:

$$\frac{\partial V}{\partial r} = f(P). \tag{2}$$

Diese Gleichung stellt die allgemeinste Form des Reibungsgesetzes für eine laminar und stationär strömende Substanz dar. In dieser Gleichung ist $f(P)$ eine zunächst unbekannte Funktion, die nur experimentell ermittelt werden kann. Durch Integration dieses Reibungsgesetzes ergibt sich

$$Q = 2\pi R^3 F(P_R), \tag{3}$$

worin

$$P_R = \frac{Rp}{2l} \tag{4}$$

und

$$F(P_R) = \frac{1}{P_R^3} \int_0^{P_R} \frac{P^2}{2} f(P)\, dP. \tag{5}$$

---

[1]) R. EISENSCHITZ, B. RABINOWITSCH und K. WEISSENBERG, Mitt. dtsch. Materialprüfungsanstalten, Sonderheft IX, 21. 1929.

Prüfung der Strömungsform: Man nimmt zweckmässig eine grössere Zahl von Messungen vor, bei denen sowohl Überdruck, als auch die Länge und der Durchmesser der Kapillare verändert werden. Es werden also drei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. Die Messergebnisse werden in ein Koordinatensystem so eingezeichnet, dass auf der Abszisse die Werte von $P_R = \frac{Rp}{2l}$ und auf der Ordinate die Werte von $\frac{Q}{R^3}$ aufgetragen sind. Jeder einzelnen Messung entspricht dann ein Diagrammpunkt mit den Koordinaten $\frac{Rp}{2l}$ und $\frac{Q}{R^3}$. Wenn nun die Strömung laminar und stationär ist, müssen alle Messpunkte auf einer Kurve liegen, die zugleich ein Ausdruck für die unbekannte Funktion $F(P_R)$ ist. Ein eventueller Eintritt von Turbulenz oder eine nichtstationäre Strömung würde in den Diagrammen dadurch zum Ausdruck kommen, dass die Punkte nicht auf einer einzigen Kurve liegen.

Das Reibungsgesetz der laminaren stationären Strömungen von Celluloselösungen: Wenn der Nachweis für Vorliegen einer laminaren und stationären Strömung erbracht ist, kann man daran gehen, einen formelmässigen Ausdruck für die graphisch gewonnene Funktion $F(P_R)$ aufzustellen. Aus der so ermittelten Funktion $F(P)$ ergibt sich ohne weitere Hypothese die Funktion $f(P)$ nach folgender Gleichung:

$$f(P) = 6F(P) + 2PF'(P), \tag{6}$$

die aus Gleichung (5) folgt. Bei dieser Überlegung ist noch keinerlei Voraussetzung über die Funktion $f(P)$ gemacht worden.

In Durchführung dieser Vorschrift zur Auswertung der Versuche wurden bei jeder Messung aus den oben genannten, direkt gemessenen Grössen (R, p, l, M, d) die Ausdrücke $\frac{Q}{R^3}$ und $\frac{Rp}{2l}$ gebildet und in ein Diagramm in Doppellogarithmenraster eingezeichnet.

Bei der Prüfung der Strömungsform hat sich ergeben, dass die untersuchten Strömungen innerhalb der Fehlergrenzen mit hinreichender Näherung als laminar und stationär angesehen werden können, da alle zu einer Lösung gehörigen Versuchsergebnisse durch eine einzige Kurve interpoliert werden können.

Für die angegebene Darstellung der Versuchsergebnisse ist es wesentlich, dass sie von den jeweiligen Bemessungen der Kapillare und dem Überdruck nicht direkt abhängig ist. Dies kam besonders

deutlich darin zum Ausdruck, dass die Messungen mit dem OSTWALD-AUERBACH-Viscosimeter (viele nahe aneinanderliegende Messungen bei kleinen Schubspannungen) sich quantitativ genau an die Messungen mit dem Hochdruckviscosimeter anschliessen, obwohl zwischen den Messbereichen der beiden Apparaturen ein Zwischenraum von einer Zehnerpotenz der Schubspannung herrscht, in dem keine Messungen gemacht werden konnten. Man ersieht hieraus, dass die Messergebnisse von der Art der verwendeten Apparatur völlig unabhängig sind.

Es zeigte sich, dass man die experimentellen Messpunkte durch eine Kurve interpolieren konnte, die der Gleichung

$$\frac{Q}{R^3} = A\frac{Rp}{2l} + B\left(\frac{Rp}{2l}\right)^3 \tag{7}$$

entspricht. Nach Gleichung (6) gilt dann das Reibungsgesetz [Gleichung (1)]: $\frac{\partial v}{\partial r} = UP + VP^3$, wobei $U = 8\,A$ ist und $V = 12\,B$. Die Bestimmung der Konstanten U und V erfolgte nach folgendem graphischen Verfahren:

Es wurde eine Modellkurve zur Gleichung (7) im Doppellogarithmenraster konstruiert, wobei $A = B = 1$ gesetzt wurden. Aus dieser Modellkurve gehen die Kurven mit beliebigen A- und B-Werten durch Parallelverschiebung hervor. Es wurden also die Messpunkte bei jeder Konzentration durch die passend verschobene Modellkurve interpoliert. Aus der Lage der interpolierten Kurve im Doppellogarithmenraster hätten die Konstanten A und B entnommen werden können. Da indessen der Übergang von Gleichung (7) zu Gleichung (1) ebenfalls in einer Parallelverschiebung der Kurven besteht, wurde auf eine Ermittlung von A und B verzichtet. Vielmehr wurden durch Ausführung dieser zweiten Parallelverschiebung unmittelbar die $P-\frac{\partial v}{\partial r}$-Kurven erhalten, aus deren Lage im Doppellogarithmenraster die Konstanten U und V entnommen werden konnten. Diese Kurven sind in den Fig. 1 bis 4 dargestellt. Sie umfassen die Konzentrationsversuche (Aceton) und die Lösungsmittelversuche (Dioxan, Methylacetat, Furfurol).

4. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Zunächst lässt sich feststellen, dass das Ergebnis der hier beschriebenen Untersuchung zu einem Reibungsgesetz geführt hat, welches mit dem früher gefundenen übereinstimmt. Die empirisch gefundene Gleichung (1) lässt sich auf alle Celluloselösungen anwenden.

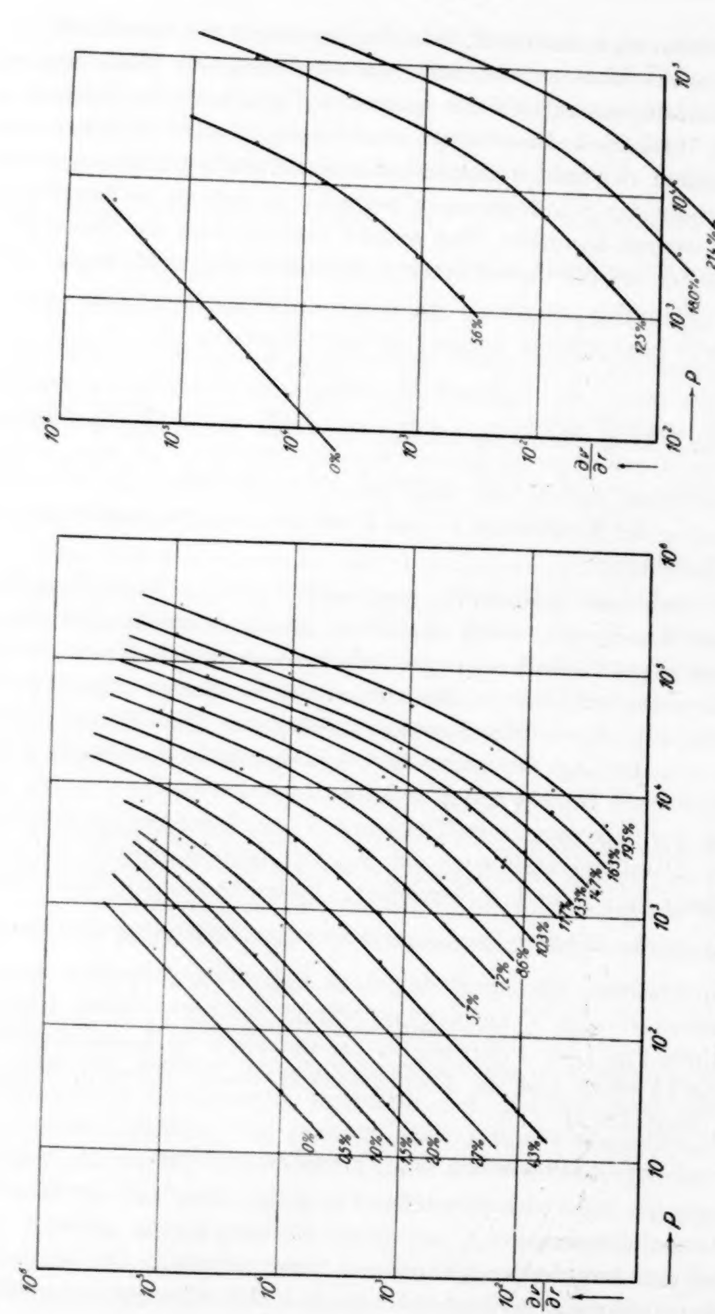


Fig. 2. Cellit in Dioxan.

Fig. 1. Cellit in Aceton.

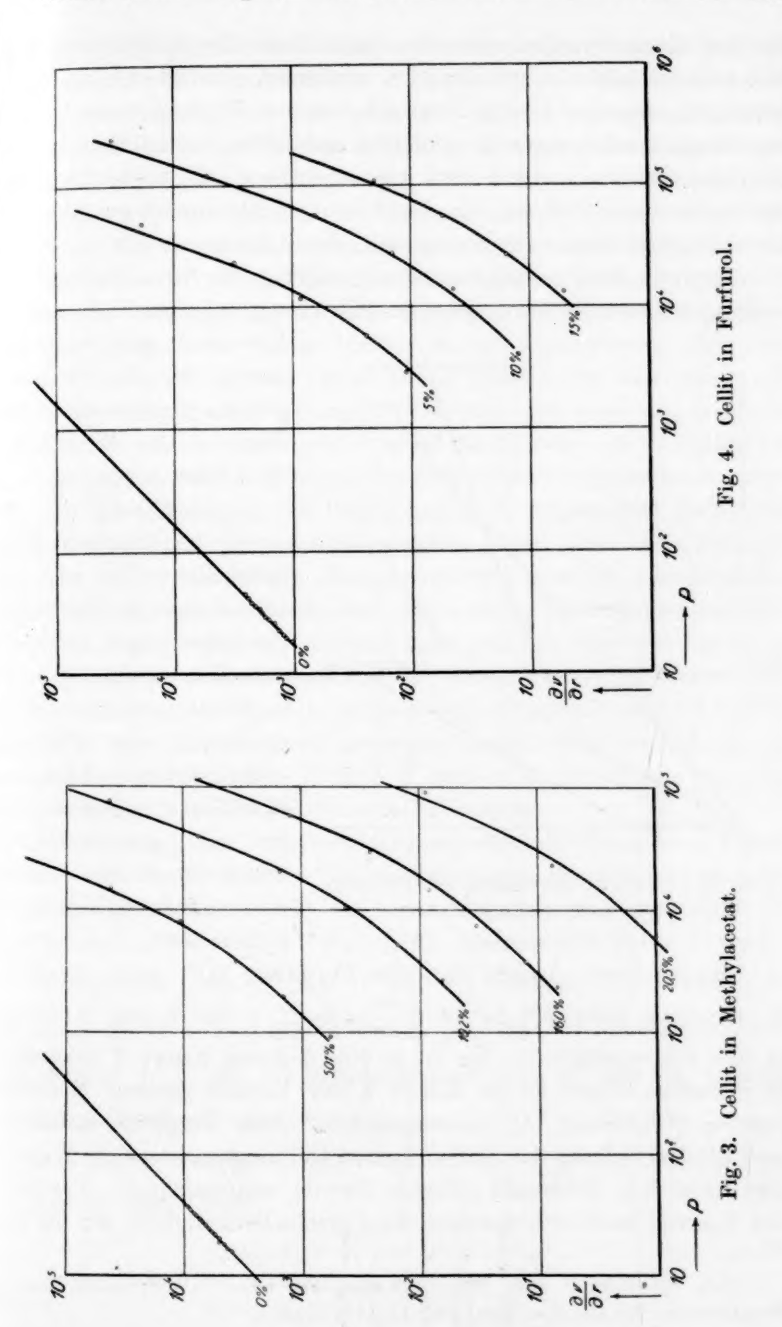


Fig. 4. Cellit in Furfurol.

Fig. 3. Cellit in Methylacetat.

In den Konzentrationsversuchen kann man die Cellitlösungen der Konzentrationen von 0·5 bis 20% umfassen, obwohl sich die beiden Materialkonstanten U und V in sehr weitem Umfang verändern (die verdünntesten Lösungen dieser Reihe unterschieden sich dem äusseren Ansehen nach kaum von reinem Aceton, während die konzentriertesten fast steife Pasten waren). In den Lösungsmittelversuchen zeigte sich die Gültigkeit dieser Gleichung bei allen Lösungsmitteln.

Es ist in diesem Zusammenhang wichtig, die formelmässige Darstellung unseres Reibungsgesetzes [Gleichung (1)] den früher in der Literatur gegebenen Ansätzen für ein Reibungsgesetz gegenüberzustellen. Nach A. DE WAELE und Wo. OSTWALD[1]) ist

$$Q = kp^n$$

worin der Exponent n eine gebrochene Zahl ist. Eine formelmässige Darstellung der zugehörigen Beziehung zwischen Schubspannung und Deformationsgeschwindigkeit ist zwar bisher noch nicht gegeben worden, doch lässt sich voraussehen, dass sie sich graphisch etwa durch die Kurve 1 in der schematischen Fig. 5 darstellen lässt.

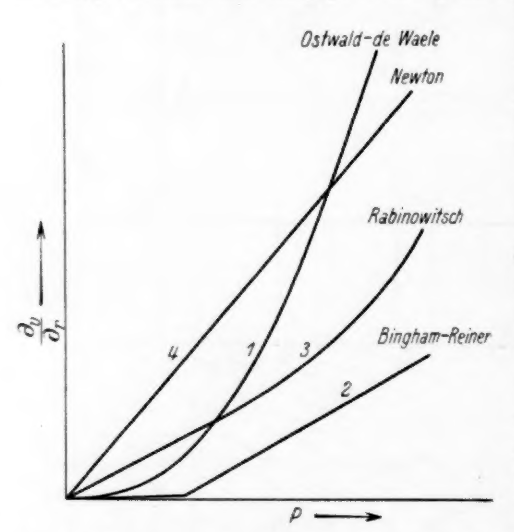


Fig. 5. Schematische Darstellung der Reibungsgesetze in Kolloiden.

Ein weiterer Ansatz für die Funktion $f(P)$ nach BINGHAM-BUCKINGHAM-REINER[2]) lautet $\eta \frac{\partial v}{\partial r} = \vartheta - P$, wobei ϑ eine Konstante ist (die Fliessfestigkeit). Sie ist in Fig. 5 durch Kurve 2 dargestellt. In derselben Figur ist in Kurve 3 der Verlauf unseres Reibungsgesetzes [Gleichung (1)] wiedergegeben. Zum Vergleich haben wir noch als Darstellung des NEWTONschen Reibungsansatzes die Kurve 4, eine durch den Nullpunkt gehende Gerade, eingezeichnet. Aus diesen vier Kurven lässt sich deutlich die Verschiedenartigkeit der bis jetzt

[1]) A. DE WAELE und Wo. OSTWALD, loc. cit. [2]) BINGHAM, loc. cit. BUCKINGHAM, Pr. Am. Soc. Test. Mat. **21**, 1154. 1921.

überhaupt vorliegenden Reibungsgesetze erkennen. Man sieht, dass die früheren Ansätze und das von uns gefundene Reibungsgesetz sich in charakteristischer Weise bei den kleinsten Schubspannungen unterscheiden. Während nach den früheren Ansätzen bei hinreichend kleinen Schubspannungen überhaupt kein Fliessen stattfindet, geht unser Reibungsgesetz dann in das NEWTONsche Reibungsgesetz über.

Die bei den verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Funktionen $f(P)$ können durch eine Massstabsänderung zur Deckung gebracht werden, was im Logarithmenrasterdiagramm besonders deutlich zum Ausdruck kommt; es wurde bereits darauf hingewiesen, dass eine einzige Modellkurve durch Verschiebung parallel zu sich selbst mit sämtlichen experimentell gefundenen Kurven zur Deckung gebracht werden kann. Es verhalten sich hierbei die Kurven, die bei gleichem Lösungsmittel durch Veränderung der Konzentration gefunden wurden, genau so wie diejenigen, bei denen andere Lösungsmittel verwendet wurden. In diesem Sinne kann man also sagen, dass die Lösungen von Cellit in verschiedenen Konzentrationen und in verschiedenen Lösungsmitteln sich bei laminaren, stationären Strömungen mechanisch ähnlich verhalten. Nimmt man nun an, dass die Lösungen sich auch bei allen anderen mechanischen Beanspruchungen mechanisch ähnlich verhalten, so folgt daraus, dass sich alle mechanischen Materialkonstanten der verschiedenen Lösungen zueinander so verhalten, wie die aus den Koeffizienten U und V gebildeten Ausdrücke von der Dimension der betreffenden Materialkonstanten.

Nimmt man zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Celluloselösungen den Reibungs-, den Elastizitätskoeffizienten und die Relaxationszeit, so haben diese die Dimensionen $[l^{-1} m t^{-1}]$, $[l^{-1} m t^{-2}]$, $[t]$. Andererseits haben U und V die Dimensionen $[l m^{-1} t]$ bzw. $[l^3 m^{-3} t^5]$. Daraus folgt, dass $\frac{1}{U}$ die Dimension des Reibungskoeffizienten, $\sqrt{\frac{U}{V}}$ die des Elastizitätskoeffizienten und $\sqrt{\frac{V}{U^3}}$ die der Relaxationszeit besitzt. Für die verschiedenen Cellitlösungen folgt daraus:

$$\eta_1 : \eta_2 : \eta_3 \cdots = \frac{1}{U_1} : \frac{1}{U_2} : \frac{1}{U_3} \cdots$$

Analog ergibt sich

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = \sqrt{\frac{U_1}{V_1}} : \sqrt{\frac{U_2}{V_1}} : \sqrt{\frac{U_3}{V_3}} \tag{10}$$

und

$$\tau_1 : \tau_2 : \tau_3 = \sqrt{\frac{V_1}{U_1^3}} : \sqrt{\frac{V_2}{U_2^3}} : \sqrt{\frac{V_3}{U_3^3}}. \tag{11}$$

Man kann also, aus den Konstanten U und V, lediglich durch eine Dimensionsbetrachtung Relativwerte für die Materialkonstanten η, γ, τ in den Cellitlösungen verschiedener Konzentration und verschiedener Lösungsmittel berechnen. Um zu Absolutwerten der

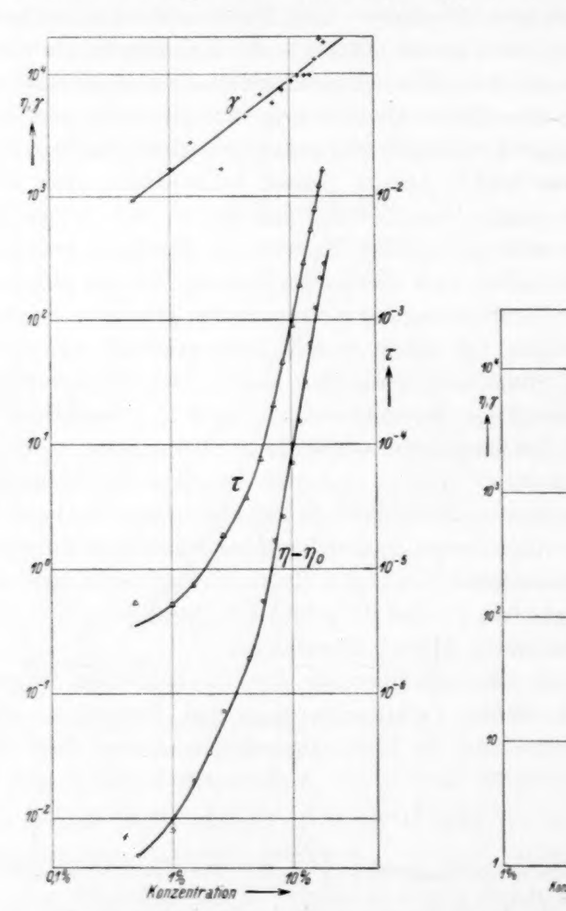


Fig. 6. Materialkonstanten der Lösungen in Aceton.

Fig. 7. Materialkonstanten der Lösungen in Dioxan.

Materialkonstanten zu gelangen, kann man von der Gleichung ausgehen, die EISENSCHITZ[1]) angegeben hat. Dann erhält man die in den Fig. 6 bis 9 angegebenen Materialkonstanten als Funktionen der

[1]) R. EISENSCHITZ und B. RABINOWITSCH, loc. cit.

Konzentration. Es zeigt sich, dass grössenordnungsmässig der Gang der Materialkonstanten mit der Konzentration und ihre Absolutwerte vom Lösungsmittel unabhängig sind. Insbesondere kann man, wie es bereits bei den Acetonlösungen geschah, auch bei den Versuchen

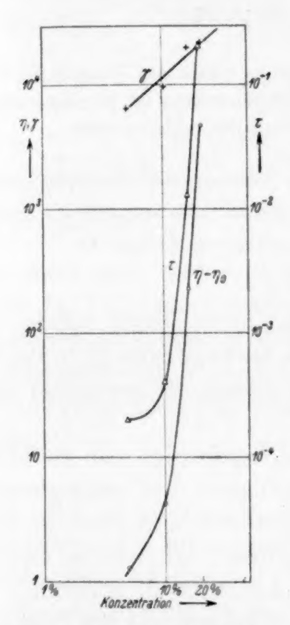


Fig. 8. Materialkonstanten der ·Lösungen in Methylacetat.

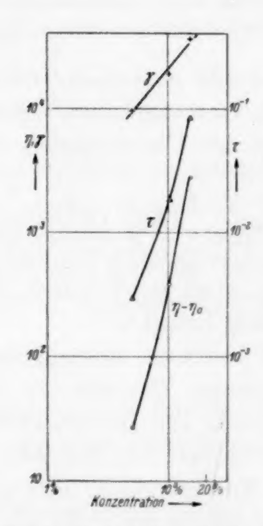


Fig. 9. Materialkonstanten der Lösungen in Furfurol.

in den übrigen Lösungsmitteln zeigen, dass der Elastizitätsmodul in den verdünntesten Lösungen abnimmt, dass also diese Systeme nicht die Eigenschaften verdünnter Lösungen haben.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. K. Hess für mannigfache Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Bemerkung zur Theorie der Überspannung.

Von

O. Essin.

(Eingegangen am 30. 6. 33.)

Es wird gezeigt, dass die Theorie von ERDEY-GRÚZ und VOLMER die eigentümliche Wirkung der $H^{\cdot}$-Konzentration auf die Überspannung bei der Berücksichtigung der Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion erklären lässt.

Fast alle modernen Theorien der Wasserstoffüberspannung streben, von verschiedenen Gründen ausgehend, die empirische Beziehung zwischen der Überspannung η und der Stromdichte D:

$$\eta = a - b \log D$$

abzuleiten[1]). Diese Gleichung ist aber nicht streng richtig, weil sie bei dem Übergang zu den umkehrbaren Bedingungen (d. h. bei $D \rightleftarrows 0$), $\eta = -\infty$, statt $\eta = 0$ liefert, was eine gewisse Schwierigkeit bei ihrer Benutzung bringt[2]).

Bei Ableitung dieser Beziehung vernachlässigt man gewöhnlich in verschiedenen Theorien die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktionen. Die Berücksichtigung derselben lässt aber die verschiedenen Theorien mit den Versuchen genauer vergleichen und erlaubt gewisse Erscheinungen ohne spezielle Annahme zu erklären.

Betrachten wir z. B., was die Berücksichtigung der Geschwindigkeit der Rückreaktionen in Fällen der Theorien von TAFEL, HEYROVSKÝ und ERDEY-GRÚZ und VOLMER für die Erklärung der eigentümlichen Einwirkung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration auf die Überspannung[3]) gibt. Diesen Theorien gemäss bestimmen folgende Reaktionen die Grösse des Kathodenpotentials bei der Wasserstoffentwicklung:

a) $H + H \rightleftarrows H_2$ (TAFEL).
b) $H' + H^{\cdot} \rightleftarrows H_2$ (HEYROVSKÝ).
c) $H^{\cdot} + \ominus \rightleftarrows H$ (ERDEY-GRÚZ und VOLMER).

---

[1]) J. TAFEL, Z. physikal. Ch. **50**, 641. 1905. G. M. WESTRIP, J. chem. Soc. London **125**, 1112. 1924. J. HEYROVSKÝ, Rec. Trav. chim. **44**, 499. 1925; **46**, 582. 1927. P. HERASYMENKO und J. ŠLENDYK, Z. physikal. Ch. **149**, 123. 1930. J. A. BUTLER, Trans. Farad. Soc. **19**, 734. 1924; **28**, 379. 1932. ERDEY-GRÚZ und VOLMER, Z. physikal. Ch. **150**, 209. 1930. A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. **164**, 121. 1933. GURNEY, Pr. Roy. Soc. **134**, 137. 1931. FOWLER, Trans. Farad. Soc. **28**, 368. 1932.
[2]) Vgl. z. B. O. ESSIN, Z. physikal. Ch. **164**, 87. 1933. [3]) BOWDEN, Trans. Farad. Soc. **24**, 473. 1928. HERASYMENKO und ŠLENDYK, loc. cit.

Die entsprechenden Gleichungen werden bei der Berücksichtigung der Geschwindigkeit der Rückreaktionen geschrieben:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{a)} & D = K_1 C_H^2 - K_2 C_{H_2} \\ \text{b)} & D = K_1 C_H C_{H^\cdot} - K_2 C_{H_2}\end{array}\right\} \quad \varphi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{K C_H}{C_{H^\cdot}}$$

$$\text{c)}\quad D = K_1 C_{H^\cdot} e^{-\varphi \frac{F}{2RT}} - K_2 C_H e^{+\varphi \frac{RT}{2F}}$$

oder

$$\varphi = E_r + \eta = -\frac{RT}{F} \ln \frac{K \sqrt{\frac{1}{K_1}(D + K_2 C_{H_2})}}{C_{H^\cdot}} \tag{1}$$

$$\varphi = E_r + \eta = -\frac{RT}{F} \ln \frac{K(D + K_2 C_{H_2})}{K_1 C_{H^\cdot}^2}, \tag{2}$$

$$\varphi = E_r + \eta = -\frac{2RT}{F} \ln \frac{D \pm \sqrt{D^2 + 4 K_1 K_2 C_{H^\cdot} C_H}}{2 K_1 C_{H^\cdot}}. \tag{3}$$

Wie man sieht, ändert sich φ in der Tafelschen Theorie [Gleichung (1)] bei beliebigen Grössen der $C_{H^\cdot}$ und D mit der $H^\cdot$-Konzentration wie ein umkehrbares Wasserstoffpotential, d. h. η wird nie von der $H^\cdot$-Konzentration abhängen. Dagegen wird η in der Theorie von Heyrovský [Gleichung (2)] immer mit der $H^\cdot$-Konzentration nach der Beziehung:

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln C_{H^\cdot} + \text{const}$$

geändert. Die Gleichung (3), die der Theorie von Erdey-Grúz und Volmer entspricht, gibt verschiedene mit den Versuchen übereinstimmende Möglichkeiten:

α) Wenn D so klein ist, dass man es im Vergleich mit dem anderen Glied des Zählers vernachlässigen darf, so wird die Überspannung η von der $H^\cdot$-Konzentration unabhängig[1]), d. h.:

$$\varphi = E_r + \eta = \frac{RT}{F} \ln C_{H^\cdot} + \text{const.}$$

β) Dasselbe gilt, wenn die $H^\cdot$-Konzentration ($C_{H^\cdot}$) im Vergleich mit D genügend gross gewählt ist[1]).

γ) Ist aber D so gross, dass man das andere Glied in der Wurzel vernachlässigen kann, so hängt die Überspannung von der $H^\cdot$-Konzentration nach der Gleichung:

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln C_{H^\cdot} + \text{const}$$

ab[2]).

δ) Eine ähnliche Gleichung erhält man, wenn die $H^\cdot$-Konzentration genügend klein ist[3]).

---

[1]) Bowden, loc. cit. [2]) Herasymenko und Šlendyk, loc. cit. [3]) Herasymenko und Šlendyk, loc. cit.

Nach A. FRUMKIN[1]), der den Zusammenhang zwischen der Überspannung und der Struktur der Doppelschicht festgestellt hat, erhält man die Gleichungen:

$$\text{b}')\quad D = K_1 C_H C_{H^\cdot} e^{-\frac{\zeta \cdot F}{RT}} - K_2 C_{H_2} \quad (\text{Heyrovský}),$$

$$\text{c}')\quad D = K_1 C_{H^\cdot} e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} \cdot e^{-\frac{\zeta F}{2RT}} - K_2 C_H e^{\frac{\varphi F}{2RT}} \cdot e^{-\frac{\zeta F}{2RT}} \quad (\text{Erdey-Grúz und Volmer})$$

oder
$$\varphi = E_r + \eta = -\frac{RT}{F} \ln \frac{K(D + K_2 C_{H_2})}{K_1 C_{H^\cdot}^3} - \zeta, \tag{2'}$$

$$\varphi = E_r + \eta = -\frac{2RT}{F} \ln \frac{D e^{\frac{\zeta F}{2RT}} \pm \sqrt{D^2 e^{\frac{\zeta F}{2RT}} + 4 K_1 K_2 C_H C_{H^\cdot}}}{2 K_1 C_{H^\cdot}}. \tag{3'}$$

Aus diesen Gleichungen geht hervor, dass beim Überschuss eines Fremdelektrolyten, d. h. bei $\zeta = \text{const}$, alle oben skizzierten Betrachtungen auch hier zu denselben Folgerungen führen. Ist aber der Fremdelektrolyt abwesend, so wird ζ mit der $H^\cdot$-Konzentration gemäss der Beziehung[1])

$$\zeta = \sim \frac{RT}{F} \ln C_{H^\cdot} + \text{const}$$

geändert und die Überspannung wird nicht infolgedessen in beiden Gleichungen von der $H^\cdot$-Konzentration bei beliebigen D und $c_{H^\cdot}$ abhängen.

Es muss noch bemerkt werden, dass in der Gleichung (2 oder 2'), d. h. im Falle der Theorie von ERDEY-GRÚZ und VOLMER, zwei Vorzeichen ($\pm$) vor der Wurzel stehen. Es lässt sich vielleicht bei Benutzung des einen (—) die empirische Gleichung von GLASSTONE[2]):

$$\eta = a - b \log (D - c)$$

erklären, die bei kleinen Stromdichten mit dem Experiment übereinstimmt[3]) und, ähnlich wie die TAFELsche Gleichung, als Näherungsbeziehung betrachtet werden soll.

Auf diese Weise sieht man, dass die Theorie von ERDEY-GRÚZ und VOLMER ohne spezielle Annahme, nur mit Berücksichtigung der Geschwindigkeit der Rückreaktion, ein grösseres Gebiet des Versuchsmateriales erklären lässt, als alle anderen Theorien.

[1]) A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. **164**, 121. 1933. [2]) GLASSTONE, J. chem. Soc. London **125**, 2414. 1924. [3]) W. J. MÜLLER und K. KONOPICKY, Z. Elektrochem. **34**, 848. 1928.

Sverdlovsk, Elektrochemisches Laboratorium des Ural. Physikal.-Chem. Forschungsinstitutes „Uralphyschim".

Über den Zusammenhang von adsorptionsaktiven Zentren und katalytischer Wirksamkeit.

(Messungen an aktivem Eisen.)

Von

R. Klar.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 33.)

Es wird versucht, durch Messung der Adsorptionspotentiale verschiedener Eisenpräparate und deren katalytischer Wirksamkeit in bezug auf die Äthylenhydrierung einen direkten Vergleich zwischen der Höhe der Potentiale und der katalytischen Aktivität zu ziehen.

In einer Arbeit von A. Magnus und R. Klar[1]) wurde bereits auf die verschiedene Höhe der Adsorptionspotentiale bei Metallpulvern hingewiesen und eine weitere Bearbeitung der Frage der adsorptionsaktiven Zentren angekündigt. Wurden in besagter Arbeit Vergleiche zwischen der Adsorptionsaktivität von verschiedenen Metallen gezogen, so soll nunmehr die Verschiedenheit der Adsorptionsaktivität an demselben Metall in Verbindung gebracht werden mit der jeweiligen katalytischen Aktivität. Als adsorptionsaktives Zentrum ist dabei stets eine solche Stelle am Adsorbens zu betrachten, deren Adsorptionspotential erheblich höher ist als das der reinen Oberfläche, d. h. in Anwendung auf den speziellen Fall der Adsorption von Äthylen an aktivem Eisen eine Erhöhung der molaren Adsorptionswärme um rund 6000 bis 8000 cal. Die relative Zahl der aktiven Zentren, ausgedrückt durch das Verhältnis derselben zu der Gesamtheit der Oberfläche, erfährt nun durch passende Nachbehandlung der Eisenpräparate eine Verminderung, die durch jeweilige Absorptionsmessungen bestimmt werden kann. Wird z. B. ein hochaktives Eisenpräparat durch Sauerstoff unter gelinden Bedingungen einer Oxydation unterworfen und darauf bei geringen Drucken mit Wasserstoff wieder reduziert, so tritt die beabsichtigte Herabsetzung der Aktivität ein. Bei wiederholter Anwendung dieser Oxydations-Reduktionsbehandlung erhält man bald ein Präparat von äusserst geringer Aktivität. Es war nun Gegenstand der Untersuchung, die

---

[1]) A. Magnus und R. Klar, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 241 bis 254. 1932.

durch Adsorptionsmessungen erfasste Herabsetzung der Zahl der aktiven Zentren und die sinkenden Beträge für die molare Adsorptionswärme in Verbindung zu bringen mit den katalytischen Qualitäten des Adsorbens in bezug auf die Äthylenhydrierung. Selbstverständlich schliesst die angewandte Methode die Möglichkeit aus, irgendwelche Schlüsse über den Zusammenhang zwischen Adsorptions- und katalytischer Aktivität zu ziehen, wenn es sich nicht um reine Metallpräparate handelt: So z. B. entspricht ein partiell oxydiertes Eisenpräparat keineswegs hinsichtlich des Verlaufes der Adsorptionsisotherme den geforderten Voraussetzungen, sondern muss als Mischadsorbens betrachtet werden, wie es auch in seiner Eigenschaft als Katalysator durch eintretende Vergiftung grundlegende Veränderungen erfährt. Erst eine vorausgegangene, vollständige Reduktion macht ein derartiges Präparat wieder der vergleichenden Messung zugänglich.

Adsorptionen.

Äthylen.

Die Adsorptionsmessungen wurden in der im Institut üblichen, schon oft beschriebenen Weise ausgeführt[1]); für den besonderen Fall der Adsorption von Äthylen an aktivem Eisen sei nochmals auf die anfangs erwähnte Arbeit von A. Magnus und R. Klar hingewiesen, aus der auch die Berechnungsmethode für die Adsorption an aktiven Zentren entnommen ist. Hinzuzufügen ist nur, dass der dort berechnete Wert der molaren Adsorptionswärme für kleine Besetzungsdichten (16000 cal) durch kalorimetrische Bestimmungen bestätigt werden konnte[2]). Der berechnete isotherme Verlauf für die Adsorption von Äthylen an aktiven Zentren bei den verschiedenen Eisenpräparaten im Gebiete kleiner Drucke ist aus den Kurvendarstellungen für Temperaturen von 0°, 20° und 40° C zu ersehen, während die beigefügte Skizzierung der berechneten, molaren Adsorptionswärmen für die Temperaturen 10°, 20° und 30° zu gelten hat. Die den Kurven beigefügte Bezeichnung der verschiedenen Eisenpräparate I, II, III, IV und V soll der im folgenden beschriebenen, durch Nachbehandlung erzielten Verschiedenheit derselben entsprechen:

---

[1]) A. Magnus und H. Kratz, Z. anorg. Ch. **184**, 241 bis 271. 1929. A. Magnus und A. Krauss, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 161. 1932. [2]) C. Schuster, The adsorption of gases by solids. Discussion held by the Faraday Society. Jan. 1932, S. 406 bis 408. Vgl. auch C. Schuster, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 252 bis 253. 1931.

Präparat I: Hergestellt durch thermische Zersetzung von reinstem Ferrooxalat p. a. Merck durch langsames Erhitzen auf 300° im Hochvakuum. Dauer 1 Monat, Entgasung bei 300° C achtmal 24 Stunden. Enddruck 0·002 mm *Hg*.

Präparat II: Aus Oxalat, anfänglich bei steigender Temperatur unter 10 bis 15 mm *Hg* zersetzt, bei 300° entgast im Hochvakuum. Enddruck 0·001 mm *Hg*. Eine Reduktion bei 300° mit Wasserstoff und nochmaliger Entgasung liefert ein oxydfreies Produkt[1]).

Präparat III: Resultiert aus Präparat I. Die durch Adsorption von Äthylen ermittelten aktiven Zentren des Präparates I werden durch Besetzung mit der berechneten Sauerstoffmenge und langsame Erwärmung des Präparates auf 300° C einer Oxydation unterworfen. Die bei derselben Temperatur unter 10 mm *Hg* bewirkte Reduktion mit Wasserstoff wird solange fortgesetzt, bis in einer mit flüssiger Luft gekühlten Ausfriertasche keinerlei Wasser mehr angesammelt werden kann. Zehnmalige Reduktion von je 24 Stunden führt zu oxydfreiem Produkt. Enddruck der Entgasung bei 500° C nach dreimal 24 Stunden 0·001 mm *Hg*.

Präparat IV: Der Oxydations-Reduktionsprozess wird dreimal wiederholt. Enddruck der Entgasung nach dreimal 24 Stunden 0·001 mm *Hg*.

Präparat V: Ferrum reductum p. a. Kahlbaum. Hergestellt durch Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff bei 700° C. Das gelieferte Produkt wird auf die beschriebene Weise auf Oxydfreiheit geprüft und bei 700° C achtmal 24 Stunden entgast. Enddruck der Entgasung 0·002 mm *Hg*.

Zu Fig. 1 seien noch folgende Erläuterungen gegeben: Die in Mikromolen gegen den Druck p aufgetragenen adsorbierten Äthylenmengen beziehen sich nur auf die berechnete Adsorption an aktiven Zentren. Da nun die verwendeten Präparate in verschiedenen Mengen zur Anwendung kamen, mussten die adsorbierten Mengen jeweils auf einen Standardwert gebracht werden, um besser ersichtliche Vergleichswerte für die Aktivität der einzelnen Proben zu erhalten. Aus praktischen Gründen wurde der Standardwert zu der Grösse der reinen Oberfläche bestimmt, für die bei einem Druck von $p = 512·9$ mm *Hg* ($\log p = 2·7$) bei einer Besetzung durch 100 μMol Äthylen Adsorptionsgleichgewicht erreicht war. Als Beispiel sei die Durchführung

[1]) Näheres siehe A. Magnus und R. Klar, loc. cit.

der Berechnung dieser relativen Zahl der aktiven Zentren für das Präparat I angeführt:

Aus der logarithmischen Darstellung der drei Isothermen werden zunächst die Beträge für die Adsorption an aktiven Zentren als Funktion vom Druck berechnet. Ferner werden aus derselben Darstellung die Gesamtmengen der Adsorption für den Druck $p = 512·9$ mm Hg für die Temperaturen 0°, 20° und 40° entnommen.

Gesamtadsorption:	$\log A_{0°} = 2·795$	$\log A_{20°} = 2·679$	$\log A_{40°} = 2·561$
entsprechend in μMol:	$A_{0°} = 623·7$	$A_{20°} = 477·5$	$A_{40°} = 363·9$

Die numerischen A/p-Isothermen gestatten nun einen angenäherten Wert für den Mindestbetrag der Adsorption an aktiven Zentren durch lineare Extrapolation auf $p = 0$ zu ermitteln. Die gefundenen Werte: für $T = 0°$ C zu 60·0, für 20° C zu 41·0, für 40° C zu 35·3 μMol, führen durch Subtraktion von der Gesamtmenge der Adsorption zu den Werten für die reine Oberflächenadsorption für den Druck $p = 512·9$ mm Hg.

Gesamtadsorption	623·7 0° C	477·5 20° C	363·9 40° C
— Bes. d. aktiven Zentren	60·0	41·0	35·3
Bes. d. reinen Oberfläche	563·7 μMol	436·5 μMol	328·6 μMol

Durch Reduktion dieser Werte auf den Standardwert $A_{0°,\,20°,\,40°}$ zu 100 μMol erhalten wir die relative Zahl der aktiven Zentren in bezug auf die reine Oberfläche. Als Beispiel seien die Berechnungen für die Temperaturen 0°, 20° und 40° für das Präparat I tabellarisch zusammengestellt.

p mm Hg	0° C		20° C		40° C	
	A	$A'^{*} = 100$ μMol	A	$A' = 100$ μMol	A	$A' = 100$ μMol
0·01	24·63	4·37				
0·02	29·00	5·41				
0·04	33·86	6·00	21·84	5·00		
0·100	41·87	7·42	27·50	6·30	18·82	5·73
0·200					22·60	6·88
0·316	52·28	9·29	36·36	8·31	25·41	7·72
0·613					30·22	9·21
1·0	63·17	11·22	46·75	10·72	34·06	10·36

* $A' = A$ für eine Substanzmenge an deren Oberfläche 100 μMol bei einem Druck von $p = 512·9$ mm Hg adsorbiert sind.

Äthan.

Die Adsorption von Äthan an aktivem Eisen wurde nicht eingehend untersucht; einige Versuche ergaben die grosse Ähnlichkeit derselben mit der Äthylenadsorption. Eine Verschiedenheit ergab sich nur in Hinsicht auf die Höhe der molaren Adsorptionswärme, auf die schon von C. SCHUSTER[1]) und FORESTI[2]) hingewiesen wurde. Im Gebiet kleiner Gleichgewichtsdrucke vergrössert sich dieser Unterschied beträchtlich. Der höchste, errechnete Betrag für die molare Adsorptionswärme betrug rund 10000 cal, was gegenüber dem entsprechenden Äthylenwert eine Verminderung um 6000 cal bedeutet.

Wasserstoff.

Aus der Fülle der nebeneinanderlaufenden Sorptionserscheinungen von Wasserstoff an Eisen seien in Hinblick auf die ausgeführten katalytischen Versuche nur zwei herausgegriffen: Die Adsorption an aktiven Zentren und die zeitabhängige Sorption. Leider gelang es nicht, beide Erscheinungen quantitativ so zu trennen, dass die resultierenden Isothermen als Grundlage dienen konnten zur Berechnung der molaren Adsorptionswärmen von Wasserstoff an den aktiven Zentren. Es konnte lediglich der Nachweis erbracht werden, dass eine beträchtliche Adsorption in dem Temperaturgebiet von 0° bis 50° C eintritt. Genauere Untersuchungen erstreckten sich auf den der Adsorption stets parallellaufenden, zeitabhängigen Sorptionsprozess, der für die Temperaturen 0°, 25° und 50° C über jeweils 24 Stunden für verschiedene Drucke verfolgt wurde. Hierbei wurde erst 2 Stunden nach Gaseinlass mit der Messung begonnen, um dem schnell erfolgenden Adsorptionsprozess Zeit zum Ablauf zu gewähren. Die Bedeutung der Resultate liegt in ihrer Anwendung auf die katalytische Reaktion, worauf daselbst eingegangen werden soll. Im übrigen sei auf die bereits erwähnte Arbeit von A. MAGNUS und R. KLAR S. 252 bis 254 hingewiesen.

Katalysen.

Der angestrebte Vergleich katalytischer Aktivität mit der bei den verschiedenen Eisenpräparaten jeweils beobachteten Adsorptionsaktivität bedurfte einiger orientierender Vorversuche über die Hydrierungskatalyse selbst. Die Untersuchung wurde in einem mit einem

---

[1]) C. SCHUSTER, loc. cit. [2]) B. FORESTI, zitiert MAC BAIN, The sorption of gases by solids. S. 421.

gewöhnlichen und einem MAC LEOD-Manometer versehenen, geeichten Volumen ausgeführt, worin das zu untersuchende Gasgemisch vorbereitet wurde. Durch Öffnen eines Hahnes konnte dieses System mit dem gleichfalls geeichten Katalysatorgefäss, das sich in einem Thermostaten befand, in Verbindung gebracht werden. Der Verlauf der Katalyse wurde durch Druckablesung in bestimmten Zeitintervallen verfolgt. Die an Katalysatorsubstanz benutzte Menge betrug 200 mg. Das zu den Versuchen schliesslich benutzte Gemisch ergab sich aus den Vorversuchen zu einer gleichteiligen Äthylen-Wasserstoffmischung unter einem Gesamtdruck von 10 mm *Hg*, da unter diesen Verhältnissen der Reaktionsverlauf messtechnisch und auch zeitlich am besten zu verfolgen war. Die Messungen wurden ausgeführt bei 0°, 25° und 50° C. In der graphischen Darstellung wurde die Druckabnahme ($-\Delta p$) gegen die Zeitdauer t (in Stunden) aufgetragen. Die Ausführung der Versuche sei an einem Beispiel beschrieben:

Nach Abmessung in einer geeichten Gasbürette wurde das gleichteilige Gemisch in die Apparatur eingeführt. Durch Ablesung des genauen Druckes (MAC LEOD) und der jeweiligen Zimmertemperatur wurde die Molzahl bestimmt, die ihrerseits den nach Öffnen des Hahnes zum Katalysatorgefäss sich ergebenden Ausgangsdruck zu errechnen gestattete. Hierbei wurde p auf eine Zimmertemperatur von 25° C bezogen und die gleiche Korrektur (K_1) für jeden abgelesenen Wert eingeführt. Die trotz der geringen Katalysatormenge auftretende Adsorption musste durch ein weiteres Korrekturglied (K_2) berücksichtigt werden. Beispiel einer 50° C-Katalyse.

p abgelesen	11·057	11·003	10·815	10·407	9·623	8·930	8·317 usw.
T °C Zimmer	26·0°	26·1°	25·4°	24·5°	22·9°	22·6°	22·2°
Zeit	17³⁰ → 17 30	17 45	18 00	18 30	19 30	20 30	21 30
ΔT °C gegen 25° C	Ausgangsdaten	+ 1·1°	+ 0·4°	− 0·5°	− 2·1°	− 2·4°	− 2·8°
K_1		− 0·024	− 0·009	+ 0·01	+ 0·04	+ 0·043	+ 0·047
p korr.		10·979	10·806	10·417	9·663	8·973	8·364
K_2		= 0·118	= 0·118	= 0·118	= 0·118	= 0·118	= 0·118
Δp (korr.)	0	0·196	0·369	0·758	1·512	2·202	2·811
t in Std.	0	1/4	1/2	1	2	3	4 usw.

Nach jeder Messung wurde eine genaue Analyse der Reaktionsprodukte bzw. des noch vorhandenen Gemisches vorgenommen. War die Katalyse innerhalb der beobachteten Zeit nicht zu Ende gelaufen, so wurden die Gase fraktioniert. Zu diesem Zwecke wurde eine Aus-

friertasche mehrere Stunden mit flüssiger Luft gekühlt, um dem Äthan und Äthylen die Möglichkeit zu geben, durch den verbliebenen Wasserstoff zu diffundieren und sich zu kondensieren. Der Wasserstoff wurde dann abgepumpt und die kondensierten Gase durch ihre Dampfdrucke identifiziert. Nach vollständigem Umsatz des Gemisches zu Äthan war auch die quantitative Analyse möglich. Der Fehlbetrag zwischen der erhaltenen und der berechneten Menge war stets kleiner als 0·4%. Ausser der Adsorption der Reaktionspartner bzw. des Produktes wurden neben der Katalyse keinerlei andere Effekte mehr beobachtet, wie z. B. eine Lösung von Wasserstoff in der Katalysatorsubstanz oder eine Parallelreaktion zu anderen Endprodukten. Beide letztgenannten Erscheinungen müssten eine Verschiebung im Mischungsverhältnis der Reaktionspartner bewirken, so dass die nachgewiesene quantitative Umsetzung zu Äthan zur Unmöglichkeit würde. Selbstverständlich soll hiermit die Frage der Bildungsmöglichkeit von Zwischenprodukten nicht berührt werden.

Die Untersuchungen mit verschiedenartiger Zusammensetzung des Gemisches hatten nur rein orientierenden Charakter, wie auch in der Richtung eines Beitrages zur eventuellen Klärung der Frage des Reaktionsmechanismus keinerlei Versuche unternommen wurden. Lediglich der von SCHUSTER[1]) gelieferte Beweis, dass sich die Äthylenhydrierung in der adsorbierten Phase abspielt, diente als Grundlage für den beabsichtigten Vergleich von Adsorptions- und katalytischer Aktivität. Jedoch wurde zur Vervollständigung der Ergebnisse den mit gleichteiligen Gasgemischen ausgeführten Messungen bei verschiedenen Ausgangsdrucken eine Berechnung der Reaktionsordnung angeschlossen. Es wurden die als Tangentenwerte konstruierten $-\frac{dp}{dt}$-Verhältnisse in Beziehung gebracht mit den entsprechenden Ausgangsdrucken. Das Ergebnis sei im folgenden tabellarisch zusammengestellt, demzufolge die Reaktion als solche der ersten Ordnung in guter Näherung anzusprechen ist.

1. $-\frac{dp}{dt}$-Verhältnisse (Tangentenwerte) 2. Zugehörige Ausgangsdrucke.					Verhältniswerte
1.	0·220	0·391	0·895	1·581	1 : 1·78 : 4·07 : 7·20
2.	2·513	4·538	9·694	15·748	1 : 1·83 : 3·86 : 6·29

[1]) C. SCHUSTER, Z. physikal. Ch. (B) 14, 249. 1931.

Die Ergebnisse der weiteren Messungen sind in Fig. 2 wieder-gegeben. Die Bezeichnungen mit I, II usw. stimmen mit denen in Fig. 1 überein, beziehen sich also auf die durch Nachbehandlung in ihrer Aktivität veränderten Eisenproben. Nur bei der Darstellung 3 handelt es sich um das durch Sauerstoff vergiftete Präparat, das nach Reduktion mit Wasserstoff der Probe III entspricht. Die

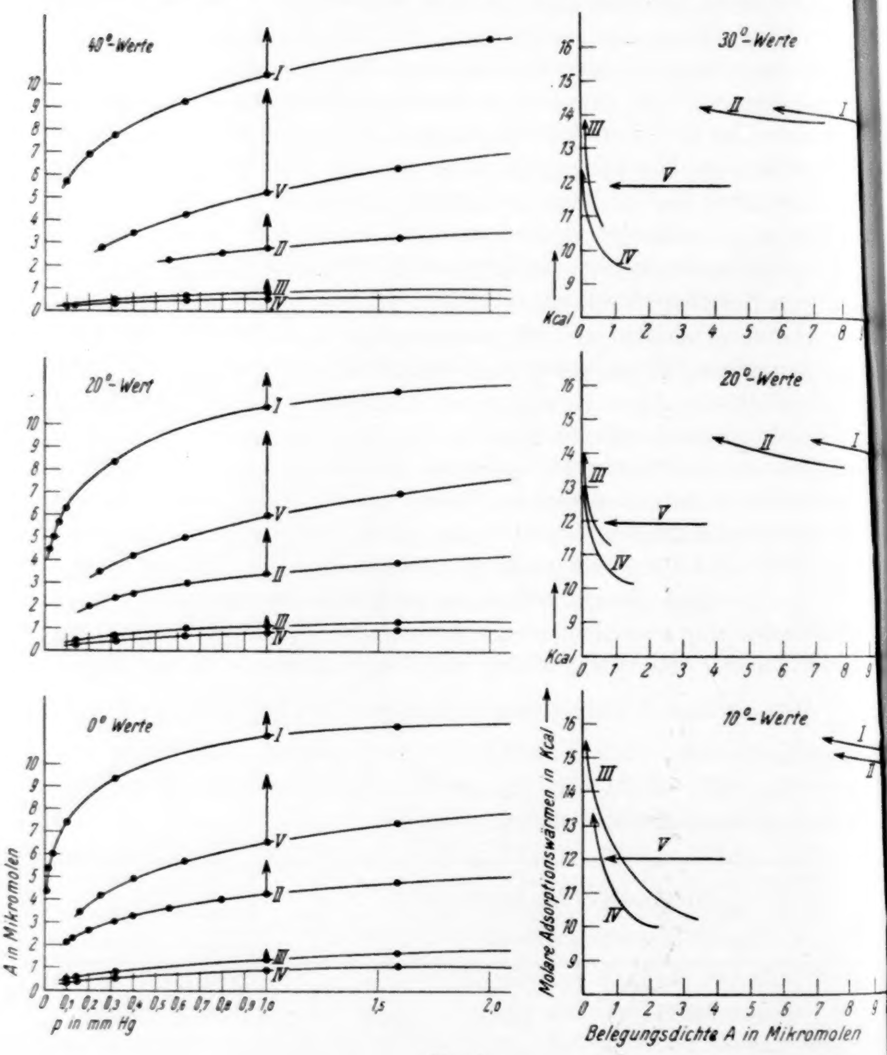
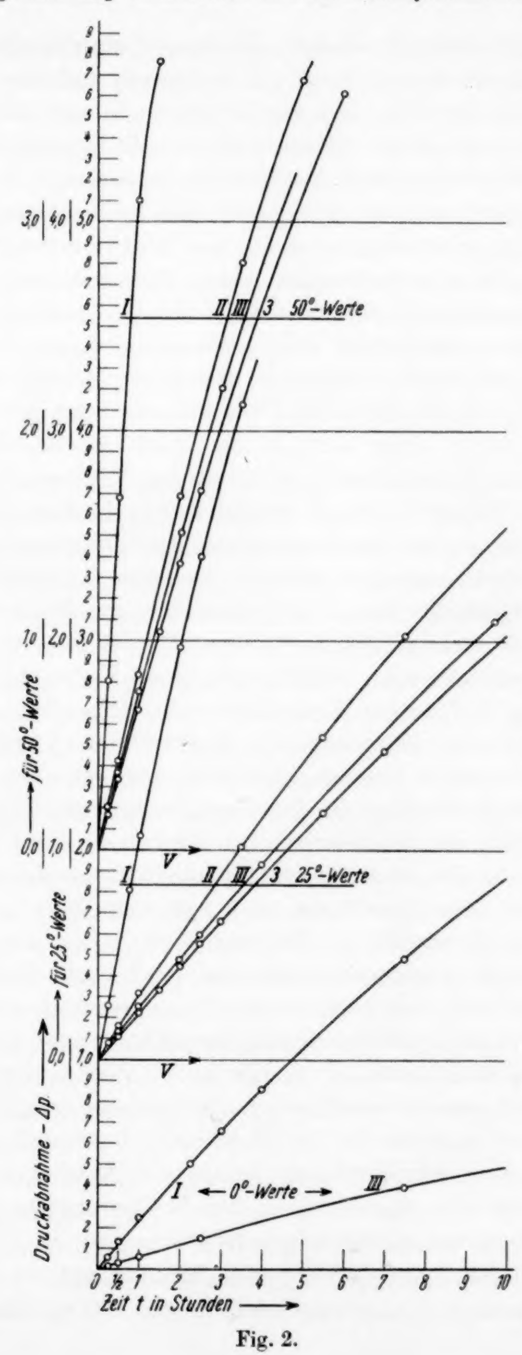


Fig. 1.



I
II
III
3
50°-Werte
25°-Werte
V
← 0°-Werte →
3,0 | 4,0 | 5,0
2,0 | 3,0 | 4,0
1,0 | 2,0 | 3,0
0,0 | 1,0 | 2,0
0,0 | 1,0
Druckabnahme − Δp
für 25°-Werte
für 50°-Werte
Zeit t in Stunden
0 ½ 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Fig. 2.

Darstellungen 3 und III sollen die Einwirkung der oben beschriebenen Sauerstoffbehandlung der Präparate in Hinsicht auf ihre katalytische Wirksamkeit illustrieren. Bei dem Präparat V war auch trotz Anwendung einer grösseren Menge selbst nach dreimal 24stündiger Beobachtungsdauer keinerlei Reaktion zu bemerken.

Die Durchführung des Vergleiches der Adsorptionsaktivität mit der katalytischen Aktivität geschieht nun an Hand der Fig. 1 und 2. Aus Fig. 2 ergibt sich ein stetiger Abfall der katalytischen Aktivität der verschiedenen Eisenpräparate von I auf V. Vergleichen wir hiermit die in Fig. 1 dargestellte Adsorptionsaktivität der Präparate bei einem beliebigen Druck, z. B. 1 mm *Hg*, so ergibt sich, dass diese in der Reihenfolge I—V—II—III—IV abnimmt, d. h.: das Präparat V müsste hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität zwischen Probe I und II einzureihen sein, was jedoch mit den Ergebnissen im Widerspruch steht. Dieser Umstand beweist somit, dass ein direkter Vergleich der Zahl der aktiven Zentren mit der katalytischen Aktivität nicht statthaft ist, sondern dass die Qualität der aktiven Zentren berücksichtigt werden muss. Wie aus der der Fig. 1 beigefügten Skizzierung der molaren Wärmetönungen für die Adsorption an aktiven Zentren zu ersehen ist, bestehen nun grosse Unterschiede zwischen den einzelnen Präparaten hinsichtlich der Höhe des Adsorptionspotentials bei kleinen Belegungsdichten. Die Proben I und II zeichnen sich selbst bei starker Belegungsdichte als hochaktiv aus, da die berechneten Adsorptionswärmen den Betrag von 15000 cal übersteigen (vgl. Darstellung der 10°-Werte). Die Proben III und IV verraten ihre Aktivität in dem starken Anstieg gegen kleine Belegungen, was auf stark nüancierte Potentiale, etwa zwischen 16000 und 9000 cal, schliessen lässt. Lediglich das Präparat V bildet eine Ausnahme. Die Höhe des Adsorptionspotentials seiner aktiven Zentren dürfte den Wert von 12000 cal auch bei kleinster Besetzung nicht wesentlich überschreiten, wie es der monotone Verlauf desselben anzeigt. Der sich hieraus ergebende Abfall der katalytischen Aktivität wäre also: von I über II, III, IV auf V, was auch den Versuchsergebnissen durchaus entspricht. Diese Tatsachen sprechen für die Richtigkeit der Annahme, dass die durch die Adsorption der Reaktionspartner entsprechend dem Potential der Zentren bewirkte Herabsetzung der Aktivierungsenergie für den Ablauf der Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Rückschliessend auf die Eigenschaften der aktiven Zentren sei folgendes bemerkt: Die Nachbehandlung der Präparate durch den

Oxydations-Reduktionsprozess, wie auch durch starkes Erhitzen, führte stets zu einer Verminderung der Aktivität des Präparates im allgemeinen, wie auch zu einer Herabsetzung der Höhe des Adsorptionspotentials seiner aktiven Zentren im besonderen. Lassen diese Tatsachen schon den Schluss zu, dass es sich in den aktiven Zentren um Stellen geringer Stabilität handelt, so erscheint es um so erklärlicher, dass das Präparat V in Anbetracht der extremen Bedingungen, unter denen es hergestellt wurde, keine Stellen hohen Adsorptionspotentials mehr aufweist. Die bei 700° C für die Dauer von achtmal 24 Stunden vorgenommene Entgasung dürfte ein soweit gesintertes bzw. rekristallisiertes Präparat hinterlassen, dass die verbleibende Adsorptionsaktivität nur noch an besonders ausgezeichneten Stellen seines Gitters erhalten ist.

Eine weitere Bestätigung der Verschiedenheit des Präparates V von den übrigen Eisenproben ist aus Fig. 1 zu ersehen: Die bei dem Druck $p = 1$ mm *Hg* eingezeichneten Pfeile bilden in ihrer Länge (Abstand vom Sättigungswert) ein Mass für den noch unbesetzten Teil der aktiven Zentren. Den fast vollständig gesättigten Proben I, II, III und IV steht das Präparat V mit seinem bedeutend geringeren Sättigungsbetrag als Ausnahme gegenüber, zudem ist die Temperaturabhängigkeit der Sättigung deutlich zu erkennen. Die thermodynamische Betrachtung des Verlaufes der Adsorption an aktiven Zentren besagt nun, dass die Stellen höchsten Potentials zuerst besetzt werden; dies bedeutet umgekehrt, dass die schnelle Erreichung einer Sättigung bei kleinen Drucken hohes Adsorptionspotential bedingt. Auch unter diesem Gesichtspunkt ergibt sich der Unterschied der ersten Proben gegenüber dem Präparat V, wodurch die katalytische Aktivität mit der Sättigungseinstellung in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsdruck in Beziehung gebracht werden kann. Jedoch dürfte die zahlenmässige Erfassung des Zusammenhanges von katalytischer und Adsorptionsaktivität auf die letztlich geschilderte Weise auf grössere Schwierigkeiten stossen, als der direkte Vergleich über die wechselnde Höhe des Adsorptionspotentials der aktiven Zentren bei kleiner Belegungsdichte.

Es ist beabsichtigt, eine ähnliche Betrachtungsweise auch auf Nickelkatalysatoren zur Anwendung zu bringen. Experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung sind bereits im Gange. Erst nach weiterer Sicherstellung von grundlegendem Zahlenmaterial ist eine rechnerische Behandlung der Ergebnisse vorgesehen.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Adsorption von Äthylen, Äthan und Wasserstoff an Eisenproben verschiedener Aktivität untersucht. Die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen mit Äthylen werden zur Bestimmung der aktiven Zentren der Präparate benutzt.

2. Es werden Äthylenhydrierungen an denselben Präparaten ausgeführt und graphisch dargestellt.

3. Es wird die jeweilige Adsorptionsaktivität der Eisenpräparate mit der katalytischen Aktivität verglichen. Es ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Höhe des Adsorptionspotentials und der katalytischen Wirksamkeit.

4. Es werden rückschliessend die Eigenschaften der aktiven Zentren diskutiert.

Es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Prof. Dr. A. MAGNUS für die liebenswürdige Interessenahme an meiner Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen. Der JUSTUS-LIEBIG-Gesellschaft sei für die Gewährung eines Forschungsstipendiums herzlichst gedankt. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die leihweise Überlassung einer Hochvakuumapparatur zu Dank verpflichtet.

Frankfurt a/M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Juni 1933.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propylalkohol.

Zur Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der elektrostatischen Aktivität.

Von

S. Kilpi.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 33.)

Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propylalkohol und der Hydrolyse von Propylchlorid wird gemessen. Die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit von Chlorwasserstoffsäure mit der Elektrolytkonzentration wird mit der gemäss der Theorie von Debye und Hückel berechneten Veränderung der Aktivität von Chlorwasserstoffsäure verglichen. Die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches wird untersucht. Ein Reaktionsschema, welches mit den Versuchsdaten in Übereinstimmung ist, wird angegeben. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur sowie die Aktivierungsenergie und der Aktionskonstante der Reaktionen sind berechnet worden.

1. Einleitung.

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Äthylalkohol ist die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Grade von der Elektrolytkonzentration und der Zusammensetzung des Wasser—Alkohol-Gemisches abhängig. Die Veränderung dieser Reaktionsgeschwindigkeit mit der Elektrolytkonzentration stimmt mit der nach der Theorie von Debye und Hückel berechneten Aktivität überein[1]).

Um die Wirkung des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit weiter zu untersuchen, wurde die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propylalkohol in verschiedenen Wasser—Propylalkohol-Gemischen gemessen. Dabei war die Prüfung der Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der elektrostatischen Aktivität in diesen Lösungsmitteln auch deshalb von Interesse, weil deren Dielektrizitätskonstante kleiner als die der Wasser—Äthylalkohol-Gemische ist.

---

[1]) Kilpi, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 424. 1929.

2. Die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten.

Zur Darstellung der Abhängigkeit der Ionenaktivität von der Elektrolytkonzentration wurde statt der früher angewendeten Debye-Hückelschen Formel die von Gronwall, La Mer und Sandved[1]) aufgestellte Formel angewendet, welche mit Berücksichtigung der höheren Potenzen in der Reihenentwicklung der elektrischen Dichte entwickelt worden ist, während Debye und Hückel nur die erste Potenz berücksichtigt haben. Für binäre, einwertige Elektrolyte lautet diese Formel nach Einführung der Werte der Konstanten:

$$\left.\begin{aligned} -\log f &= \frac{3{\cdot}607\cdot 10^4}{TD}\cdot\frac{1}{10^8 a}\cdot\frac{x}{1+x} - \\ &- \frac{1{\cdot}991\cdot 10^{12}}{(TD)^3}\cdot\frac{1}{(10^8 a)^3}\cdot 10^3\left[\frac{1}{2}X_3(x) - 2\,Y_3(x)\right] - \\ &- \frac{5{\cdot}493\cdot 10^{20}}{(TD)^5}\cdot\frac{1}{(10^8 a)^5}\cdot 10^5\left[\frac{1}{2}X_5(x) - 2\,Y_5(x)\right], \\ x &= \frac{50{\cdot}30}{\sqrt{TD}}\cdot 10^8 a\sqrt{c}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

f ist der Aktivitätskoeffizient, T die abs. Temperatur, D die Dielektrizitätskonstante, a der für beide Ionenarten als gleich angenommene Ionendurchmesser in Zentimeter und c die Konzentration in Molen per Liter Lösung. Die komplizierten Ausdrücke $X_3(x)$, $Y_3(x)$, $X_5(x)$ und $Y_5(x)$ sind von den Autoren ausgewertet und tabellarisch zusammengestellt worden[2]). Das erste Glied rechts in der obigen Gleichung ist die Debye-Hückelsche Approximation.

Die Wirkung der späteren Terme ist um so grösser, je kleiner die Dielektrizitätskonstante ist. Sie sollen deshalb insbesondere in den Wasser—Propylalkoholmischungen beachtet werden, deren Wassergehalt klein ist. Mit der Erhöhung der Temperatur wird die Bedeutung der späteren Terme kleiner, weil sie die Temperatur in Nenner in höherer Potenz enthalten.

Gemäss der Formel (1) wird mit Beibehaltung des Korrektionstermes $B'c$ für konzentrierte Lösungen[3]) die Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten C_1 der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Alkohol von der Elektrolytkonzentration in Lösungen uni-univalenter Elektrolyte mit der Gleichung[4]):

---

[1]) Gronwall, La Mer und Sandved, Physikal. Z. **29**, 358. 1928. [2]) Gronwall, La Mer und Sandved, loc. cit., S. 383ff. [3]) Kilpi, loc. cit., S. 435. [4]) Kilpi, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 196. 1929.

$$
\left.\begin{aligned}
\log C_1 &= \log C_1^{(0)} - 2\log f - \log\left[\frac{1+0{\cdot}002\,mw}{\frac{m}{c}\,d_0}\right] \\
&= \log C_1^{(0)} - \frac{7{\cdot}214\cdot 10^4}{TD}\cdot\frac{1}{10^8 a}\cdot\frac{x}{1+x} + \\
&+ \frac{3{\cdot}982\cdot 10^{12}}{(TD)^3}\cdot\frac{1}{(10^8 a)^3}\cdot 10^3\left[\frac{1}{2}X_3(x) - 2\,Y_3(x)\right] + \\
&+ \frac{10{\cdot}99\cdot 10^{20}}{(TD)^5}\cdot\frac{1}{(10^8 a)^5}\cdot 10^5\left[\frac{1}{2}X_5(x) - 2\,Y_5(x)\right] + \\
&+ B'c - \log\left[\frac{1+0{\cdot}002\cdot mw}{\frac{m}{c}\,d_0}\right]
\end{aligned}\right\} \qquad (2)
$$

dargestellt. Mit C_1 und $C_1^{(0)}$ sind die Geschwindigkeitskoeffizienten bei den Elektrolytkonzentrationen c und o bezeichnet worden. c und m sind die Konzentrationen in Molen per Liter Lösung bzw. per 1000 g Lösungsmittel, w und d_0 sind das mittlere Molekulargewicht und das spez. Gewicht des Lösungsmittels.

Zur Ableitung der Gleichung (2) ist die Komplexbildungstheorie von Brönsted[1]) angewendet worden. Bei unendlicher Verdünnung geht die Gleichung (2) in die von Brönsted über.

In der Gleichung (2) befinden sich drei Grössen D, a und B', welche alle beim Ausführen der fraglichen Messungen unbekannt waren. Weil das Konzentrationsgebiet zu eng ist, um alle diese Unbekannten mit Hilfe der Geschwindigkeitsmessungen auszurechnen, wurde zuerst für a derselbe Wert wie bei Wasser—Äthylalkohol-Gemischen, nämlich $3{\cdot}23\cdot 10^{-8}$ cm angenommen. Die übrigen Unbekannten D und B' können dann mit Hilfe der bei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Geschwindigkeitswerte durch Quadrieren berechnet werden.

Nachdem diese Rechnungen schon ausgeführt worden waren, hat Åkerlöf unter anderem die Werte der Dielektrizitätskonstante der Wasser—Propylalkohol-Gemische bei verschiedenen Temperaturen angegeben[2]). In der Tabelle 1 sind die nach Åkerlöf mit Hilfe der von

Tabelle 1.

N_A	Gew.-Proz. Alkohol	$D_K^{(110)}$	$D_Å^{(110)}$	$D_K^{(96·3)}$	$D_Å^{(36·5)}$	$a\cdot 10^8$	B'
0·139	35·0	35·6	34·45	37·6	37·00	3·3	0·19
0·500	76·9	21·1	16·25	22·3	17·62	4·3	0·28
0·693	88·3	17·4	13·45	18·4	14·65	4·3	0·36
0·823	93·9	14·8	12·35	15·6	13·49	3·9	(0·43)
0·903	96·9	14·5	11·87	15·3	12·95	3·5	(0·5)

[1]) Brönsted, Z. physikal. Ch. **102**, 169. 1922; **115**, 337. 1925. [2]) Åkerlöf, J. Am. chem. Soc. **54**, 4130. 1932.

ihm angegebenen Extrapolationsformel zu berechnenden Werte der Dielektrizitätskonstante ($D_{\text{Å}}$) bei 96·5° C und bei 110° C und die von mir aus Geschwindigkeitsmessungen (D_K) berechneten Werte zusammengestellt worden. In der Tabelle sind die Gewichtsproz. von Alkohol und N_a, die Alkoholmolfraktion des als Lösungsmittel angewendeten Wasser—Propylalkohol-Gemisches angegeben. Bei $N_a = 0·139$ ist die Übereinstimmung gut. Aber in allen anderen Wasser—Alkohol-Gemischen waren die aus Geschwindigkeitsmessungen erhaltenen Werte der Dielektrizitätskonstante zu gross. Hieraus zu schliessen ist der Ionendurchmesser bei diesen Wasser—Alkohol-Gemischen grösser als der angenommene. Die Ausrechnung der Konstanten wurde deshalb von neuem ausgeführt mit den nach ÅKERLÖF zu erhaltenden Werte der Dielektrizitätskonstante. Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte von $a \cdot 10^8$ und B' sind in dieser Weise berechnet worden. Die für den Ionendurchmesser erhaltenen Werte sind von der richtigen Grössenordnung. Bemerkenswert ist, dass der Ionendurchmesser mit Steigen des Alkoholgehaltes zunächst wächst, um dann bei grösserer Alkoholkonzentration wieder kleiner zu werden. Aber bei grösserer Alkoholkonzentration ist das Ausrechnen von a unsicherer, weil dann die Geschwindigkeitsmessungen bei grösseren Chlorwasserstoff-Konzentrationen zu ungenau sind und deshalb nicht ausgeführt wurden. Für B' wurde deshalb in den Alkoholgemischen $N_a = 0·823$ und $N_a = 0·903$ vorausberechnete Werte angenommen, welche Werte aus den in den übrigen Alkoholgemischen erhaltenen mit der Annahme berechnet wurden, dass B' umgekehrt proportional zu dem Produkt von D und a sei (vgl. S. 286/287). Für eine solche Berechnung von a ist es vorteilhaft, dass a relativ wenig von B' abhängig ist. Bei $N_a = 0·823$ wäre z. B. mit $B' = 0$ $a \cdot 10^8 = 4·5$ (wenn $B' = 0·43$, war $a \cdot 10^8 = 3·9$) und wäre $a \cdot 10^8 = 4·2$ mit $B' = 0$ bei $N_a = 0·903$ (wenn $B' = 0·5$, war $a \cdot 10^8 = 3·5$). Auch wenn man $B' = 0$ setzt, nimmt a in den mehr Alkohol enthaltenden Gemischen mit der Zunahme des Alkoholgehaltes ab.

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtsreaktion:

$$HCl + C_3H_7OH \rightleftarrows C_3H_7Cl + H_2O$$

wurde sowohl mit Chlorwasserstoff als mit Propylchlorid als Ausgangssubstanz gemessen.

Im ersteren Falle kann gemäss der Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dz}{dt} = C_1(B - z)^2 - C_2 z$$

$C_1^{(0)}$ aus der Gleichung[1]):

$$\int_0^z \frac{F_e(B-z)\,dz}{(B-z)^2 - \left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0 z\,F_e(B-z)} = C_1^{(0)} t \tag{3}$$

berechnet werden. Im Ausdrucke $F_e(B-z)$ ist statt des früheren Ausdruckes

$$\frac{2A'\sqrt{B-z}}{1+a'\sqrt{B-z}} - B'(B-z)$$

nach der Gleichung von GRONWALL, LA MER und SANDVED zu schreiben:

$$\frac{7{\cdot}214\cdot 10^4}{TD}\,\frac{1}{a\cdot 10^8}\cdot\frac{x}{1+x} - \frac{3{\cdot}982\cdot 10^{12}}{(TD)^3}\cdot\frac{1}{(10^8\cdot a)^3}\cdot 10^3\left[\frac{1}{2}X_3(x) - 2\,Y_3(x)\right] -$$
$$-\frac{10{\cdot}99\cdot 10^{20}}{(TD)^5}\cdot\frac{1}{(10^8\cdot a)^5}\cdot 10^5\left[\frac{1}{2}X_5(x) - 2\,Y_5(x)\right] - B'(B-z),$$

in welchem:

$$x = \frac{50{\cdot}3\cdot 10^8 a}{\sqrt{TD}}\sqrt{B-z}.$$

z ist die Konzentration des zur Zeit t gebildeten Propylchlorids und $B-z$ also die bzw. Chlorwasserstoffsäurekonzentration.

Beim Verlauf der Reaktion von rechts nach links ist:

$$\int_0^z \frac{dz}{(A-z) - \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_0 \frac{z^2}{F_e(z)}} = C_2 t, \tag{4}$$

wenn z die Konzentration des zur Zeit t gebildeten Chlorwasserstoffes bedeutet, und im Anfang der Reaktion kein Chlorwasserstoff in der Lösung war. A ist die Konzentration des Propylchlorids vor der Reaktion.

Die Integration ist graphisch auszuführen. Die Gleichgewichtskonstante $\left(\frac{C_2}{C_1}\right)$ wurde direkt gemessen.

Aus dem im ersten Falle nach der Gleichung (3) berechneten Werte von $C_1^{(0)}$ kann indirekt mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante der Wert von C_2 berechnet werden und aus dem im zweiten Falle nach (4) berechneten C_2 wird der Wert von $C_1^{(0)}$ erhalten. In allen untersuchten Wasser—Alkoholgemischen wurden von beiden Seiten her innerhalb Versuchsfehler gleiche Werte sowohl für $C_1^{(0)}$ als für C_2 er-

[1]) KILPI, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 197. 1929.

halten. In den Fällen, wo die Gleichgewichtskonstante in beiden Richtungen gemessen werden konnte, wurde für sie derselbe Wert erhalten, unabhängig von der Richtung der Reaktion.

3. Die Messungen.

Propylalkohol (normal) und Propylchlorid (normal) waren Präparate von Schering-Kahlbaum. Beim Destillieren von Propylchlorid war der Sdp. 46·9° bis 47·3° bei $B_0 = 748·6$ mm. $D_{20/4} = 0·89155$. Nach dem Dstillieren war der Propylalkohol 99·88% mit $D_{15/4} = 0·80764$.

Zur Darstellung der alkoholhaltigen Chlorwasserstofflösungen wurde eine Wasserlösung von Chlorwasserstoff angewendet, welche aus konzentrierter Chlorwasserstoffsäure mit konzentrierter Schwefelsäure in üblicher Weise bereitet worden war.

Die Messungen wurden bei ungefähr 96·5° C und 110° C in mehreren verschiedenen Wasser-Propylalkoholmischungen sowohl mit Chlorwasserstoff als mit Propylchlorid als Ausgangssubstanz ausgeführt.

Der Gang der Reaktion wurde durch Titrieren mit 0·1 norm. Bariumhydroxydlösung verfolgt. In den untersuchten alkoholreicheren Lösungen liegt das Gleichgewicht nahe auf der Seite des Propylchlorids, und wird deshalb mit Propylchlorid als Ausgangssubstanz in diesen Lösungen während der Reaktion nur wenig Chlorwasserstoff gebildet. Beim Anwenden von Phenolphtalein als Indikator ist dann der Titrationswert dafür zu korrigieren, dass zu der Propylchloridlösung ein wenig Bariumhydroxyd zuzufügen ist, bevor die Lösung rot wird. Zur Bestimmung der Korrektion wurde in bezug auf jede Propylchloridlösung gesondert geprüft, wieviel Bariumhydroxyd sie braucht, um rot zu werden.

In den Tabellen 2 bis 19 sind die Geschwindigkeitsmessungen angegeben.

N_a ist die Alkoholmolfraktion des als Lösungsmittel angewendeten Wasser—Alkohol-Gemisches. Die anderen Konzentrationen sind in Molen per Liter Lösung ausgedrückt: $[C_3H_7OH]$, $[H_2O]$, B und A sind die Konzentrationen von Propylalkohol und Wasser, sowie die von Chlorwasserstoff und Propylchlorid im Anfang der Reaktion. z gibt die Konzentration des zur Zeit t gebildeten Propylchlorids bzw. Chlorwasserstoffes an. Die Zeit ist in Minuten gerechnet. Die bei etwas variierenden, in der dritten Kolumne angegebenen Temperaturen gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten sind mit Hilfe der Gleichung (6) auf gleiche Temperatur, nämlich auf 96·5° C bzw. auf 110° C reduziert worden, welche reduzierten Werte in den Tabellen angegeben sind. $C_1^{(0)}$ ist der gemäss der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dz}{dt} = C_1(B - z)^2 - C_2 z$$

berechnete Geschwindigkeitskoeffizient der Einwirkung von Chlor-

wasserstoff auf Alkohol bei unendlicher Verdünnung und C_2 ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Hydrolyse von Propylchlorid.

In den Tabellen 2 bis 5 sind die bei der Rechnung angewendeten Werte:

$$w = 23{\cdot}85 \qquad D_{96{\cdot}5} = 37{\cdot}00$$
$$d_0 = 0{\cdot}940 \qquad D_{110} = 34{\cdot}45$$
$$a \cdot 10^8 = 3{\cdot}3$$
$$B' = 0{\cdot}19.$$

Tabelle 2. $N_a = 0{\cdot}139$; $T \sim 96{\cdot}5°$ C. Reaktionsrichtung: $HCl \rightarrow C_3H_7Cl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	B	t	z	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$	$\log \left[\frac{1 + 0{\cdot}002\, m w}{\frac{m}{c} d_0}\right]$
5·45	33·80	96·7	0·2053	29100	0·0089	—	1·11	0·0023
5·43	33·68	96·7	0·4077	23100	0·0294	—	1·01	0·0053
5·38	33·30	96·4	0·8392	441	0·0157	0·325	—	0·0105

$C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 0{\cdot}325$. $C_2 \cdot 10^3 = 0{\cdot}345$.

Tabelle 3. $N_a = 0{\cdot}139$; $T \sim 96{\cdot}5°$ C. Reaktionsrichtung: $C_3H_7Cl \rightarrow HCl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	A	t	z	$C_2 \cdot 10^3$
5·40	33·50	95·5	0·0962	390	0·01114	0·342

$C_2 \cdot 10^3 = 0{\cdot}342$. $C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 0{\cdot}322$.

Tabelle 4. $N_a = 0{\cdot}139$; $T \sim 110°$ C. Reaktionsrichtung: $HCl \rightarrow C_3H_7Cl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	B	t	z	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$	$\log \left[\frac{1 + 0{\cdot}002\, m w}{\frac{m}{c} d_0}\right]$
5·46	33·85	109·6	0·1028	7560	0·0052	—	0·547	0·0007
5·45	33·80	108·4	0·2053	435	0·0054	1·97	—	0·0023
5·45	33·80	109·3	0·2053	8970	0·0149	—	0·560	0·0023
5·43	33·68	109·8	0·4077	8940	0·0440	—	0·568	0·0053
5·38	33·30	108·8	0·8392	380	0·0530	1·88	—	0·0105
5·29	32·78	109·8	1·584	376	0·209	2·07	—	0·0194
5·185	32·12	110·2	2·509	300	0·468	1·97	—	0·0307
5·185	32·12	109·6	2·509	402	0·526	1·98	—	0·0307

$C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 1{\cdot}99$. $C_2 \cdot 10^3 = 1{\cdot}11$.

Tabelle 5. $N_a = 0{\cdot}139$; $T \sim 110°$ C. Reaktionsrichtung: $C_3H_7Cl \rightarrow HCl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	A	t	z	$C_2 \cdot 10^3$
5·40	33·50	108·6	0·0962	236	0·0189	1·04

$C_2 \cdot 10^3 = 1{\cdot}04$. $C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 1{\cdot}86$.

In den Tabellen 6 und 7 sind die bei der Rechnung angewendeten Werte:

$$w = 39{\cdot}00 \qquad D_{96\cdot5} = 17{\cdot}62$$
$$d_0 = 0{\cdot}854 \qquad D_{110} = 16{\cdot}25$$
$$a \cdot 10^8 = 4{\cdot}3$$
$$B' = 0{\cdot}28.$$

Tabelle 6. $N_a = 0{\cdot}500$; $T \sim 96{\cdot}5°$ C. Reaktionsrichtung: $HCl \rightarrow C_3H_7Cl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in °	B	t	z	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$	$\log\left[\frac{1+0{\cdot}002\,mw}{\frac{m}{c}\,d_0}\right]$
10·88	10·90	95·5	0·2135	486	0·0109	15·0	—	0·0062
10·85	10·87	96·7	0·3158	382	0·0180	15·0	—	0·0090
10·85	10·87	96·7	0·3158	21960	0·1863	—	0·00490	0·0090

$C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 15{\cdot}0$. $C_2 \cdot 10^3 = 0{\cdot}0735$.

Tabelle 7. $N_a = 0{\cdot}500$; $T \sim 110°$ C. Reaktionsrichtung: $HCl \rightarrow C_3H_7Cl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in °	B	t	z	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$	$\log\left[\frac{1+0{\cdot}002\,mw}{\frac{m}{c}\,d_0}\right]$
10·89	10·91	108·7	0·0537	511	0·0084	101	—	0·0009
10·89	10·91	108·7	0·0537	7290	0·0299	—	0·00236	0·0009
10·89	10·91	109·6	0·1063	437	0·0192	97	—	0·0023
10·89	10·91	109·7	0·1068	7180	0·0663	—	0·00233	0·0023
10·88	10·90	109·3	0·2135	450	0·0493	102	—	0·0062
10·88	10·90	109·6	0·2135	7290	0·1433	—	0·00225	0·0062
10·88	10·90	109·1	0·2135	8340	0·1428	—	0·00223	0·0062
10·85	10·87	109·6	0·3158	330	0·0661	98	—	0·0090
10·85	10·87	109·7	0·3179	360	0·0720	99	—	0·0090
10·85	10·87	109·8	0·3179	7240	0·2218	—	0·00225	0·0090
10·85	10·87	109·7	0·3158	7480	0·2203	—	0·00223	0·0090
10·85	10·87	109·5	0·3158	10000	0·2216	—	0·00222	0·0090
10·72	10·74	109·5	0·8050	354	0·2748	103	—	0·0222
10·72	10·74	110·0	0·8050	7140	0·6060	—	0·00225	0·0222
10·72	10·74	110·2	0·8050	9090	0·6061	—	0·00227	0·0222
10·58	10·60	109·7	1·565	200	0·558	99	—	0·0450
10·58	10·60	109·4	1·565	233	0·592	97	—	0·0450

$C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 99{\cdot}5$. $C_2 \cdot 10^3 = 0{\cdot}227$.

In den Tabellen 8 bis 11 sind die bei der Rechnung angewendeten Werte:

$$w = 47{\cdot}2 \qquad D_{96\cdot5} = 14{\cdot}65$$
$$d_0 = 0{\cdot}8304 \qquad D_{110} = 13{\cdot}45$$
$$a \cdot 10^8 = 4{\cdot}3$$
$$B' = 0{\cdot}36.$$

Tabelle 8. $N_a = 0·693$; $T \sim 96·5°$ C. Reaktionsrichtung: $HCl \rightarrow C_3H_7Cl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in °	B	t	z	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$	$\log\left[\frac{1+0·002\,mw}{\frac{m}{c}\,d_0}\right]$
12·17	5·38	96·8	0·1038	385	0·0117	100·5	—	0·0032
12·17	5·38	97·2	0·1038	20950	0·0865 [1]	—	$0·0_3369$	0·0032
12·17	5·38	97·0	0·1032	23280	0·0861 [1]	—	$0·0_3357$	0·0032
12·15	5·37	97·0	0·2077	380	0·0278	98·1	—	0·0078
12·11	5·35	96·7	0·3948	352	0·0619	101·4	—	0·0147

$C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 100$. $C_2 \cdot 10^3 = 0·0363$.

Tabelle 9. $N_a = 0·693$; $T \sim 96·5°$ C. Reaktionsrichtung: $C_3H_7Cl \rightarrow HCl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	A	t	z	$C_2 \cdot 10^3$
11·68	5·15	96·2	0·4520	420	0·00597 [2]	0·0333

$C_2 \cdot 10^3 = 0·0333$. $C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 92$.

Tabelle 10. $N_a = 0·693$; $T = 110°$ C. Reaktionsrichtung: $HCl \rightarrow C_3H_7Cl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in °	B	t	z	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$	$\log\left[\frac{1+0·002\,mw}{\frac{m}{c}\,d_0}\right]$
12·17	5·38	110·1	0·0521	430	0·0217	665	—	0·0007
12·17	5·38	110·0	0·0521	7560	0·0457 [1]	—	$0·0_3139$	0·0007
12·17	5·38	110·2	0·0533	7200	0·0468 [1]	—	$0·0_3139$	0·0007
12·17	5·38	110·6	0·1032	234	0·0323	655	—	0·0032
12·17	5·38	110·3	0·1038	7400	0·0936 [1]	—	$0·0_3134$	0·0032
12·17	5·38	110·3	0·1038	8460	0·0933 [1]	—	$0·0_3142$	0·0032
12·15	5·37	110·1	0·2077	226	0·0693	663	—	0·0078
12·15	5·37	108·8	0·2077	7050	0·1882 [1]	—	$0·0_3146$	0·0078
12·15	5·37	108·8	0·2077	8700	0·1884 [1]	—	$0·0_3143$	0·0078
12·11	5·35	109·9	0·3948	260	0·1691	665	—	0·0147

$C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 632$. $C_2 \cdot 10^3 = 0·093$.

Tabelle 11. $N_a = 0·693$; $T = 110°$ C. Reaktionsrichtung: $C_3H_7Cl \rightarrow HCl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	A	t	z	$C_2 \cdot 10^3$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$
11·68	5·15	108·8	0·4520	240	0·00807 [2]	0·087	—
11·68	5·15	109·0	0·4520	12960	0·00327	—	$0·0_3131$

$C_2 \cdot 10^3 = 0·087$. $C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 664$.

---

[1]) Die für $B-z$ anzubringende Titrierungskorrektion: $-0·0003$. [2]) Die für z angebrachte Titrierungskorrektion: $-0·00038$.

Die in den Tabellen 12 bis 15 angewendeten Werte:

$$w = 52.6 \qquad D_{96.5} = 13.49$$
$$d_0 = 0.818 \qquad D_{110} = 12.35$$
$$a \cdot 10^8 = 3.9$$
$$B' = 0.43.$$

Tabelle 12.

$N_a = 0.823$; $T \sim 96.5°$ C. Reaktionsrichtung: $HCl \rightarrow C_3H_7Cl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in °	B	t	z	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$	$\log\left[\frac{1+0.002\,mw}{\frac{m}{c}d_0}\right]$
12.78	2.745	96.0	0.0483	272	0.0074	471	—	0.0019
12.78	2.745	96.6	0.0474	20000	0.0442 [1]	—	0.0_441	0.0019
12.74	2.740	96.7	0.1033	288	0.0200	455	—	0.0040
12.74	2.740	96.8	0.1033	20160	0.0975 [1]	—	0.0_444	0.0040
12.72	2.734	97.0	0.2057	270	0.0446	476	—	0.0077
12.72	2.734	96.6	0.2057	20000	0.1954 [1]	—	0.0_447	0.0077

$C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 467.$ $C_2 \cdot 10^3 = 0.021.$

Tabelle 13.

$N_a = 0.823$; $T \sim 96.5°$ C. Reaktionsrichtung: $C_3H_7Cl \rightarrow HCl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	A	t	z	$C_2 \cdot 10^3$
12.26	2.633	97.1	0.4538	435	0.00398 [2]	0.0207
11.74	2.522	96.2	0.9140	435	0.00675 [3]	0.0185

$C_2 \cdot 10^3 = 0.0196.$ $C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 430.$

Tabelle 14.

$N_a = 0.823$; $T \sim 110°$ C. Reaktionsrichtung: $HCl \rightarrow C_3H_7Cl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	B	t	z	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$\log\left[\frac{1+0.002\,mw}{\frac{m}{c}d_0}\right]$
12.78	2.745	107.8	0.0474	180	0.0173	3260	0.0019
12.74	2.740	109.2	0.1047	180	0.0467	3160	0.0040
12.74	2.740	109.5	0.1033	212	0.0519	3140	0.0040
12.72	2.734	110.1	0.2046	200	0.1145	3230	0.0077
12.72	2.734	110.0	0.2077	200	0.1142	3230	0.0077

$C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 3200.$ $C_2 \cdot 10^3 = 0.045.$

[1]) Die für $B-z$ anzubringende Titrierungskorrektion: −0.0003. [2]) Die für z angebrachte Titrierungskorrektion: −0.0003. [3]) Die für z angebrachte Titrierungskorrektion: −0.0004.

Tabelle 15. $N_a = 0{\cdot}823$; $T \sim 110°$ C. Reaktionsrichtung: $C_3H_7Cl \rightarrow HCl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	A	t	z	$C_2 \cdot 10^3$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$
12·26	2·633	109·9	0·4538	240	0·00431[1]	0·0482	—
12·26	2·633	109·0	0·4538	9960	0·00943[1]	—	$0{\cdot}0_4141$
11·74	2·522	108·7	0·9140	240	0·00746[2]	0·0440	—

$C_2 \cdot 10^3 = 0{\cdot}046$. $C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 3300$.

Die in den Tabellen 16 bis 19 angewendeten Werte:

$$w = 56{\cdot}0 \qquad D_{96{\cdot}5} = 12{\cdot}95$$
$$d_0 = 0{\cdot}812 \qquad D_{110} = 11{\cdot}87$$
$$a \cdot 10^8 = 3{\cdot}5$$
$$B' = 0{\cdot}5.$$

Tabelle 16. $N_a = 0{\cdot}903$; $T \sim 96{\cdot}5°$ C. Reaktionsrichtung: $HCl \rightarrow C_3H_7Cl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in °	B	t	z	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$\log\left[\frac{1 + 0{\cdot}002\,mw}{\frac{m}{c}\,d_0}\right]$
13·08	1·404	96·9	0·0235	170	0·0049	1890	
13·08	1·404	96·7	0·0235	205	0·0054	1840	
13·04	1·400	96·7	0·1003	170	0·0240	1640	0·0039
13·04	1·400	97·1	0·1003	170	0·0246	1590	0·0039
13·04	1·400	96·9	0·2163	159	0·0555	1770	0·0108

$C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 1750$ $C_2 \cdot 10^3 = 0{\cdot}011$

Tabelle 17. $N_a = 0{\cdot}903$; $T \sim 96{\cdot}5°$ C. Reaktionsrichtung: $C_3H_7Cl \rightarrow HCl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	A	t	z	$C_2 \cdot 10^3$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$
12·54	1·346	96·8	0·4543	420	0·00227[2]	0·0132	—
12·02	1·290	97·1	0·9100	420	0·00418[2]	0·0123	—
12·02	1·290	96·5	0·9100	20000	0·0101 [2]	—	$0{\cdot}0_561$

$C_2 \cdot 10^3 = 0{\cdot}0127$ $C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 1500$

Tabelle 18. $N_a = 0{\cdot}903$; $T \sim 110°$ C. Reaktionsrichtung: $HCl \rightarrow C_3H_7Cl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in °	B	t	z	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$\log\left[\frac{1 + 0{\cdot}002\,mw}{\frac{m}{c}\,d_0}\right]$
13·08	1·404	110·7	0·0507	155	0·0033	11500	0·0021
13·04	1·400	110·3	0·1003	150	0·0656	10400	0·0039
13·04	1·400	110·5	0·1003	165	0·0699	10400	0·0039
13·04	1·400	110·0	0·2172	150	0·1431	10300	0·0108

$C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 10600$ $C_2 \cdot 10^3 = 0{\cdot}028$

[1]) Die für z angebrachte Titrationskorrektion: —0·0003. [2]) Die für z angebrachte Titrationskorrektion: —0·0004.

Tabelle 19.

$N_a = 0·903$; $T \sim 110°$ C. Reaktionsrichtung: $C_3H_7Cl \rightarrow HCl$.

$[C_3H_7OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	A	t	z	$C_2 \cdot 10^3$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$
12·81	1·375	110·0	0·2330	9840	0·00212 [1]	—	$0·0_5 28$
12·54	1·346	109·2	0·4543	241	0·00220 [1]	0·0276	—
12·54	1·346	108·8	0·4543	10000	0·00374 [1]	—	$0·0_5 25$
12·02	1·290	109·6	0·9100	240	0·00428 [1]	0·0292	—
12·02	1·290	108·0	0·9100	10000	0·00674 [1]	—	$0·0_5 26$
12·02	1·290	109·4	0·9100	11000	0·00611 [1]	—	$0·0_5 23$

$C_2 \cdot 10^3 = 0·0284$ $C_1^{(0)} \cdot 10^3 = 11000$

4. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Nach dem schon in Kapitel 2 Gesagten, verändert sich die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propylalkohol mit der Chlorwasserstoffsäurekonzentration gemäss derselben Gleichung, wie nach der Debye-Hückelschen Theorie die Aktivität der Chlorwasserstoffsäure mit der Elektrolytkonzentration sich verändert. Die nach der Theorie mit Hilfe der Geschwindigkeitsmessungen berechneten Werte des Ionendurchmessers sind von der richtigen Grössenordnung.

Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen, verändert sich die Grösse des Ionendurchmessers mit der Zusammensetzung des Wasser—Alkohol-Gemisches. Dieses kann am natürlichsten erklärt werden als verursacht von der Veränderung der Solvatationsverhältnisse. Nach den erhaltenen Werten sind die solvatisierten Ionen am grössten in den mittleren Wasser—Alkohol-Gemischen, während es zu erwarten wäre, dass der Ionendurchmesser in der Richtung von Wasser zu Alkohol regelmässig wächst. Es wäre jedoch verfrüht diese Eigentümlichkeit zu deuten zu versuchen, weil die in wasserärmeren Gemischen erhaltenen Werte zu unsicher sind.

In bezug auf die Grösse B' ist zu bemerken, dass sie bei den alkoholärmeren Mischungen, für die sie ausgerechnet werden konnte, regelmässig mit der Zunahme des Alkoholgehalts wächst. Es wurde versucht, ob B' in Beziehung zu a und D steht. Wie aus der Konstanz von k in der Tabelle 20 zu ersehen, scheint B' umgekehrt proportional zu dem Produkt von a und D zu sein.

[1]) Die für z angebrachte Titrierungskorrektion: $-0·0004$.

Tabelle 20.

N_a	B'	$k\,(= B' \cdot D_{110} \cdot a \cdot 10^8)$ [1]
0·139	0·19	22
0·500	0·28	20
0·693	0·36	21

Mit der Annahme, dass B' umgekehrt proportional zu dem Produkt aus a und D sei, sind die Werte von B' in den wasserärmeren Mischungen ausgerechnet worden, welche Werte in der Tabelle 1 innerhalb der Klammer angegeben sind. Sie mussten berechnet werden, um a in diesen Lösungsmitteln aus den Geschwindigkeitsmessungen zu berechnen. Die so erhaltenen Werte von a sind natürlich unsicherer als die in anderen Wasser—Alkohol-Gemischen berechneten. Doch wirkt die Grösse von B' glücklicherweise relativ wenig auf die zu erhaltende Grösse von a, weshalb ein roher Annäherungswert von B' zu diesem Zweck genügt.

Tabelle 21.

N_a	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$	$\frac{C_1^{(0)} \cdot 10^4}{[C_3H_7OH]}$	$\frac{C_2 \cdot 10^4}{[H_2O]}$	$\frac{C_1^{(0 \cdot 1)} \cdot 10^4}{[C_3H_7OH]}$	$\frac{C_1^{(0 \cdot 2)} \cdot 10^4}{[C_3H_7OH]}$	$\log \frac{V_r^{(N_a)}}{V_r^{(0 \cdot 139)}}$	$\log \frac{V_a^{(N_a)}}{V_a^{(0 \cdot 139)}}$	d_0	w
0·139	1·99	1·04	3·64	0·31	1·1	0·85	0	0	0·940	23·85
0·500	99·5	0·23	91·3	0·21	4·85	3·13	0·89	1·04	0·854	39·0
0·693	662	0·087	544	0·16	12·9	7·63	1·47	1·60	0·830	47·2
0·823	3200	0·046	2500	0·18	30	16·3	2·03	2·25	0·818	52·6
0·903	10600	0·028	8100	0·20	57	28·2	2·48	2·87	0·812	56·0

In der Tabelle 21 sind die bei 110° C in verschiedenen Wasser—Propylalkohol-Gemischen erhaltenen Werte von $C_1^{(0)}$ und C_2 angegeben. Der Geschwindigkeitskoeffizient $C_1^{(0)}$ der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol nimmt beim Zunehmen des Alkoholgehaltes des Lösungsmittels sehr stark zu, während C_2, der Geschwindigkeitskoeffizient der Hydrolyse von Propylchlorid, dabei abnimmt. Weil im ersteren Falle Propylalkohol und im letzteren Falle Wasser an der Reaktion teilnimmt, wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten durch Dividieren mit der Propylalkohol- bzw. mit der Wasserkonzentration auf 1 Mol Propylalkohol und Wasser bezogen.

Diese aus $C_1^{(0)}$ berechneten Werte sind in der vierten Kolumne der Tabelle angegeben. Sie nehmen mit der Konzentration des Alkohols

[1]) Die Werte von D und a sind in der Tabelle 1 befindlich.

stark zu. Weil $C_1^{(0)}$ durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung erhalten wird und deshalb unsicher ist, sind in der Tabelle auch die Werte von $\frac{C_1}{[C_3H_7OH]}$ in 0·1 norm. und in 0·2 norm. Chlorwasserstoffsäurelösungen angegeben, bei welchen Konzentrationen die Messungen in allen untersuchten Wasser—Alkohol-Lösungen ausgeführt worden sind. Auch diese Werte steigen stark mit der Zunahme der Alkoholkonzentration.

Auch in Wasser—Äthylalkohol-Gemischen nimmt die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol zu mit der Zunahme des Alkoholgehaltes[1]). Die Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit war von derselben Grössenordnung wie die nach dem BORNschen Ausdruck[2]) zu berechnende Vergrösserung der elektrostatischen Aktivität von Chlorwasserstoffsäure. Im vorliegenden Falle, wo der Ionendurchmesser mit der Zusammensetzung des Wasser—Alkohol-Gemisches variiert, wurde die Veränderung der elektrostatischen Aktivität nach der Gleichung (bei 110° C):

$$\log \frac{V_a^{(N_a)}}{V_a^{(0 \cdot 139)}} = 94 \cdot 1 \left[\frac{1}{(rD)_{N_a}} - \frac{1}{(rD)_{0 \cdot 139}} \right] \tag{5}$$

berechnet. Mit Index N_a bzw. 0·139 ist die respektive Wasser—Alkohol-Mischung angegeben. In $V_r^{(Na)}$ bzw. $V_r^{(0 \cdot 139)}$ sind die Geschwindigkeitskoeffizienten auf Molenbrüche bezogen, welches durch Multiplizieren von $\frac{C_1^{(0)}}{[C_3H_7OH]}$ mit $\left(\frac{d_0}{0 \cdot 001\, w}\right)^2$ geschieht, wenn d_0 das spez. Gewicht und w das mittlere Molekulargewicht des Lösungsmittels sind. Wie aus der Tabelle 21 zu ersehen, verändern sich $\log \frac{V_a^{(Na)}}{V_a^{(0 \cdot 139)}}$ und $\log \frac{V_r^{(Na)}}{V_r^{0 \cdot 139}}$ relativ gleichmässig mit der Zusammensetzung des Wasser—Alkohol-Gemisches. Aber die Beweiskraft dieser Übereinstimmung wird dadurch kleiner, dass die Reaktionsgeschwindigkeit ausserdem von unbekannten und deshalb nicht zu berücksichtigenden Assoziations- und Solvatationsverhältnissen abhängig ist, welche letztgenannten mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels sich verändern.

Wir haben jetzt die Möglichkeit, die Geschwindigkeiten der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Äthyl-[3]) und Propylalkohol miteinander zu vergleichen. Es wurden zum Vergleich die in 0·1 norm. Chlorwasserstoffsäurelösungen erhaltenen Werte angewendet, weil die

---

[1]) KILPI und PURANEN, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 124. 1929. [2]) BORN, Z. Physik **1**, 45. 1920. [3]) KILPI und PURANEN, loc. cit., S. 124.

Extrapolation auf unendliche Verdünnung in Äthylalkoholmischungen und in Propylalkoholmischungen mit verschiedenen Formeln ausgeführt ist und diese extrapolierten Werte deshalb nicht miteinander zu vergleichen sind. Wenn man die Geschwindigkeitskoeffizienten bei gleicher Alkoholmolfraktion miteinander vergleicht, ist die Geschwindigkeit der Einwirkung auf Propylalkohol ein wenig grösser, wie aus der Tabelle 22 und der Fig. 1 zu sehen ist.

Tabelle 22.

Wasser—Äthylalkohol-Gemische			Wasser—Propylalkohol-Gemische		
N_a	D	$\frac{C^{(0\cdot1)}\cdot 10^4}{[C_2H_5OH]}$	N_a	D	$\frac{C_1^{(0\cdot1)}\cdot 10^4}{[C_3H_7OH]}$
0·25	32·3	1·72	0·139	34·45	1·1
0·495	22·2	4·10	0·500	16·25	4·85
0·642	18·8	8·2	0·693	13·45	12·9
0·802	17·8	22·5	0·823	12·35	30
			0·903	11·87	57

Die obere Kurve (+) bezieht sich auf Propylalkohol und die untere (×) auf Äthylalkohol. Als Ordinaten sind die Werte $\log\left(\frac{C_1^{(0\cdot1)}\cdot 10^4}{[C_2H_5OH]}\right)$ bzw. $\log\left(\frac{C_1^{(0\cdot1)}\cdot 10^4}{[C_3H_7OH]}\right)$ genommen und als Abszissen die Werte N_a.

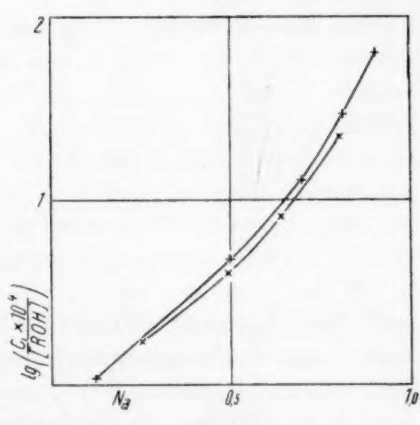


Fig. 1.

Es wurden auch die Geschwindigkeitswerte mit gleicher Dielektrizitätskonstante miteinander verglichen, welches richtiger ist, weil die fragliche Reaktionsgeschwindigkeit in erster Linie von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig zu sein scheint. Die Werte von D in der Tabelle 22 sind nach Åkerlöf[1]) gerechnet worden. Auf dieser Weise in übereinstimmenden Zuständen verglichen, ist die Geschwindigkeit in bezug auf Äthylalkohol grösser als in bezug auf Propylalkohol. Für Äthylalkohol wird z. B. bei $D = 32{\cdot}3$ der Wert 1·72 erhalten und für Propylalkohol bei $D = 34{\cdot}45$ der Wert 1·1. Weiter

[1]) Åkerlöf, loc. cit.

wird in Propylalkohol—Wasser-Gemischen von $D = 16{\cdot}25$ der Wert 4·85 erhalten, während in Äthylalkohol—Wasser-Gemischen von $D = 17{\cdot}8$ der Wert 22·5 erhalten wird. Der Wert für Äthylalkohol wäre bei $D = 16{\cdot}25$ noch grösser, weil die Geschwindigkeit beim Vermindern der Dielektrizität grösser wird.

Graphisch dargestellt erscheint der Unterschied noch deutlicher. In der Fig. 2 sind als Ordinaten $\log\left(\frac{C_1^{(0{\cdot}1)}\cdot 10^4}{[C_2H_5OH]}\right)$ bzw. $\log\left(\frac{C^{(0{\cdot}1)}\cdot 10^4}{[C_3H_7OH]}\right)$ und als Abszissen die Werte der Dielektrizitätskonstante genommen. Die Werte der Wasser—Äthylalkohol-Gemische (×) liegen viel höher als die betreffenden Wasser—Propylalkohol-Gemische (+). Der Unter-

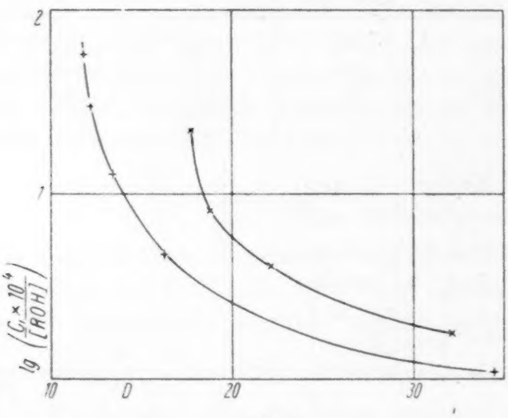


Fig. 2.

schied ist bei grösseren Werten der Dielektrizitätskonstante kleiner und nähert sich bei Vergrösserung der Dielektrizitätskonstante asymptotisch einem konstanten Wert von ungefähr 0·17. Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Äthylalkohol wäre dann angefähr 1·5fach so gross wie die Geschwindigkeit der Einwirkung auf Propylalkohol.

Während die Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorwasserstoffsäure sich sehr stark mit der Elektrolytkonzentration und der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches verändert, ist der Hydrolysegeschwindigkeitskoeffizient des Propylchlorids von der Elektrolytkonzentration unabhängig. Auch bei der Veränderung der Zusammensetzung des Gemisches ist der auf 1 Mol Wasser bezogene, in der fünften Kolumne der Tabelle 21 angegebene Hydrolysegeschwindig-

keitskoeffizient in den mehr Alkohol enthaltenden Wasser—Alkohol-Gemischen ziemlich konstant.

Die Unabhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Elektrolytkonzentration ist mit der Komplexbildungstheorie von BRÖNSTED[1]) in Übereinstimmung, weil an der Reaktion nur neutrale Moleküle teilnehmen. Auch die verhältnismässig kleine Veränderlichkeit der Hydrolysegeschwindigkeit bei der Veränderung des Lösungsmittels wäre dadurch zu erklären, dass die Aktivität des neutralen Propylchlorids von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels unabhängig ist.

Weil der Temperaturkoeffizient von C_2 in den mehr Alkohol enthaltenden Gemischen ziemlich konstant ist, gilt die Unabhängigkeit des C_2 von der Zusammensetzung des Lösungsmittels innerhalb eines weiteren Temperaturbereiches.

Die Hydrolysegeschwindigkeit des Propylchlorids ist im Vergleich zu der Hydrolysegeschwindigkeit des Äthylchlorids kleiner, wie aus der Tabelle 23 zu ersehen, in welcher die bei 110° C erhaltenen Werte angegeben sind. Nach dem vorigen ist bei gleicher Dielektrizitätskonstante auch die Reaktionsgeschwindigkeit des Propylalkohols kleiner als die des Äthylalkohols. Das Verhältnis der Hydrolysegeschwindigkeitskoeffizienten von Propylchlorid und Äthylchlorid zueinander ist ungefähr 2·5 bis 3. Mit diesem Wert zu vergleichen ist das oben in bezug auf Äthylalkohol und Propylalkohol angegebene, bei grösserer Dielektrizitätskonstante geltende Verhältnis 1·5 der Geschwindigkeitskoeffizienten, weil die elektrostatische Wirkung bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol um so kleiner ist, je grösser die Dielektrizitätskonstante ist, und die elektrostatische Wirkung nach dem Obigen bei der Hydrolyse gering ist.

Tabelle 23.

Wasser—Äthylalkohol-Gemische		Wasser—Propylalkohol-Gemische	
N_a	$\frac{C_2 \cdot 10^4}{[H_2O]}$	N_a	$\frac{C_2 \cdot 10^4}{[H_2O]}$
0·25	0·826	0·139	0·31
0·495	0·522	0·500	0·21
0·642	0·519	0·693	0·16
0·802	0·500	0·823	0·18
		0·903	0·20

[1]) BRÖNSTED, loc. cit.

Jedenfalls, wenn man betreffend C_1 die Werte auf gleichen Werte der Dielektrizitätskonstante bezieht, ist also auch bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol die Äthylverbindung reaktionsfähiger als die Propylverbindung, wie es der Fall bei der Hydrolyse von Äthyl- und Propylchlorid ist.

5. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von der Temperatur.

Die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wurde nach der Gleichung von Arrhenius:

$$\log \frac{C_{T_1}}{C_{T_2}} = a \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \tag{6}$$

berechnet. C_{T_1} und C_{T_2} sind die Geschwindigkeitskoeffizienten bei den Temperaturen T_1 und T_2 (abs.). a wurde nach den bei 96·5° C und bei 110° C ausgeführten Bestimmungen gerechnet. Mit Hilfe dieser Gleichung wurden die bei etwas variierenden Temperaturen bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten auf gleiche Temperatur reduziert. Zu diesem Zweck sind die Werte von a genügend genau. Vergleichsweise sind die Werte von a in der Tabelle 24 zusammengestellt worden. a_{c_1} ist ziemlich konstant, unabhängig von der Zusammensetzung des Gemisches. Bemerklicherweise ist a_{c_1} bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propylalkohol gleich gross wie bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Äthylalkohol. Die in bezug auf letztere Reaktion angegebenen Werte[1]), welche etwas kleiner sind, werden gleich gross wie bei Propylalkohol, wenn man mit den nach Åkerlöf berechneten Werte für die Dielektrizitätskonstante rechnet.

Tabelle 24.

N_a	$a_{c_1} \cdot 10^4$	$a_{c_2} \cdot 10^4$	$q_{c_1}^{(cal)}$	$q_{c_2}^{(cal)}$	$\log A_{c_1}$	$\log A_{c_2}$
0·139	0·822	0·505	37500	23000	17·3	8·5
0·500	0·852	0·514	39000	23500	18·8	8·6
0·693	0·860	0·437	39000	20000	19·2	6·6
0·823	0·869	0·386	40000	17500	20·2	5·2
0·903	0·820	0·367	37500	17000	19·0	4·9

In der Tabelle sind auch die den Werten a entsprechenden, gemäss der Gleichung:

$$C = A e^{-\frac{q}{RT}} \tag{7}$$

berechneten Werte der Aktivierungsenergie q und der Aktionskonstante A angegeben. Bei der Berechnung der letzteren Werte sind die

[1]) Kilpi und Puranen, loc. cit., S. 130.

Geschwindigkeitskoeffizienten $\frac{C_1^{(0\cdot1)}}{[C_3H_7OH]}$ bzw. $\frac{C_2}{[H_2O]}$ angewendet worden. Als Werte von q_{c_1} bzw. q_{c_2} sind dabei die für die respektiven Wasser—Alkohol-Gemische erhaltenen Werte angenommen. Wenn man einen Mittelwert für q_{c_1} bei der Rechnung anwendet, verändern sich die Werte von log A_1 nur wenig. Doch steigt log A_{c_1} so berechnet regelmässiger mit der Zunahme des Alkoholgehaltes. Für log A_{c_2} erhält man mit einem Mittelwert von q_{c_2} Werte, deren Grösse von 6·6 bis 6·9 variiert, also ziemlich konstant ist.

6. Der Reaktionsmechanismus.

Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol ist zu dem Produkt aus Wasserstoff- und Chlorionenaktivität proportional. Dieses entspricht dem Reaktionsmechanismus:

$$H^{\cdot} + Cl' + C_3H_7OH \rightleftarrows C_3H_7OH^{\cdot}_2 + Cl' \rightleftarrows C_3H_7OH_2Cl \rightleftarrows C_3H_7Cl + H_2O.$$

$C_3H_7OH_2Cl$ wäre der kritische Komplex von Brönsted[1]). Wie im vorigen schon dargestellt ist, kann durch die in diesem Reaktionsschema angenommene Solvatation der $H^{\cdot}$-Ionen auch die beobachtete Abhängigkeit des Ionendurchmessers von der Zusammensetzung des Lösungsmittels erklärt werden.

Diesem Reaktionsschema entsprechend ist die Hydrolysegeschwindigkeit des Propylchlorids der Propylchloridkonzentration und in wasserärmeren Gemischen auch der Wasserkonzentration proportional.

Zusammenfassung.

Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propylalkohol und die der Hydrolyse von Propylchlorid wurden bei 96·5° C und bei 110° C in mehreren Propylalkohol—Wasser-Gemischen gemessen.

Die erstgenannte Reaktionsgeschwindigkeit verändert sich sehr stark mit der Elektrolytkonzentration. Diese Veränderung entspricht der Veränderung der Aktivität von Chlorwasserstoffsäure gemäss der Theorie von Debye und Hückel.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Propylchlorid ist dagegen von der Elektrolytkonzentration unabhängig, welches mit der Komplexbildungstheorie von Brönsted in Übereinstimmung ist.

Beim Zunehmen des Alkoholgehalts der Mischung nimmt die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propyl-

[1]) Brönsted, loc. cit.

alkohol stark zu. Auch die nach dem Ausdrucke von BORN berechnete elektrostatische Aktivität der Chlorwasserstoffsäure nimmt dabei zu und ist diese Zunahme von derselben Grössenordnung wie die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn diese auf die stöchiometrische Propylalkoholkonzentration bezogen wird.

Wenn die Hydrolysegeschwindigkeit von Propylchlorid auf die stöchiometrische Wasserkonzentration bezogen wird, ist sie in den mehr Alkohol enthaltenden Wasser—Alkohol-Gemischen ungefähr konstant, unabhängig von der Zusammensetzung des Gemisches. Weil die elektrostatische Aktivität eines neutralen Moleküls von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels unabhängig ist, stimmt auch in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit mit der elektrostatischen Aktivität der reagierenden Verbindung überein.

Die nach den Geschwindigkeitsmessungen mit Hilfe der Theorie von DEBYE und HÜCKEL berechneten Werte des Ionendurchmessers sind von der zu erwartenden Grössenordnung. Sie sind nicht konstant, sondern von der Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängig.

Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propylalkohol ist innerhalb der Versuchsfehler von der Zusammensetzung des Wasser—Alkohol-Gemisches unabhängig und gleich gross wie der Temperaturkoeffizient bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Äthylalkohol.

Helsingfors, Finnland, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die Kernbildung kondensierter Dämpfe in nichtionisierter staubfreier Luft.

II. Das System Methylalkohol — Wasser.

Von

J. A. Froemke, C. R. Bloomquist und E. X. Anderson[1].

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 33.)

Es werden die Kondensationserscheinungen bei der adiabatischen Expansion einer Reihe von Methylalkohol—Wasser-Gemischen in staubfreier Luft untersucht und die Zahl der Regen- und Nebelpunkte als Funktion der Konzentration dargestellt. Diese Kurven werden mit denen verglichen, die die Beweglichkeit und die der Volumenkonzentration darstellen. Die Tatsache, dass jene Gemische leichter kondensieren als ihre reinen Komponenten, wird im Lichte der „Coalescenz" interpretiert.

1. Einleitung.

In einem früheren Bericht haben Anderson und Froemke[2]) einen kritischen Überblick über die Wolkenbildungserscheinungen bei der Expansion von staubfreien, nichtionisierten und mit verschiedenen Dämpfen gesättigten Gasen gegeben. Dabei wurde auf den bisherigen Mangel an quantitativen Daten bezüglich der Regenpunkte und Nebelpunkte komplexer Systeme hingewiesen. Im vorliegenden Bericht unterbreiten die Autoren nunmehr solche Daten und werten sie zugleich aus.

2. Berechnung der Vorgänge in der Kondensationskammer.

Bei den Berechnungen braucht man folgende grundlegende Gleichungen: 1. ein abgeändertes Boylesches Gesetz, um den Expansionsgrad zu bestimmen, der zur Erzeugung von Regen („Regenpunkt") oder Nebel („Nebelpunkt") erforderlich ist; 2. eine Adiabatengleichung zur Bestimmung der Abkühlung während der Expansion; 3. eine Gleichung, die den Grad der Übersättigung bei der Kondensation angibt.

---

[1]) Auszug aus einer Doktorarbeit, die J. R. Froemke der Universität von North-Dakota, U. S. A., vorgelegt hat. [2]) E. X. Anderson und J. A. Froemke, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 321. 1929. Vgl. ausserdem: C. T. R. Wilson, Phil. Trans. (A) **189**, 265. 1897. F. Becker, Z. physikal. Ch. **78**, 39. 1911 und L. Andrèn, Ann. Physik **52**, 1. 1917.

Die auf C. T. R. Wilson (loc. cit.) zurückgehende Ableitung solcher Ausdrücke ist von Anderson und Froemke (loc. cit.) eingehend diskutiert worden. Wegen der Ermittelung der in den ersten beiden Gleichungen verwendeten Daten kann auf jene Ausführungen verwiesen werden; bezüglich der dritten Gleichung ist es aber notwendig, die Methode zur Bestimmung der zugehörigen Daten hier zu erklären.

Diese Beziehung kann wie folgt dargestellt werden:

$$S - \frac{\pi_1}{\pi_2}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\Gamma} \qquad (3)$$

wo s den Grad der Übersättigung, π_1 und π_2 den Dampfdruck bei der Temperatur T_1 bzw. T_2 und Γ das Verhältnis der spezifischen Wärmen darstellt. Hier brauchten also nur die Werte von π_1, π_2 und Γ für die verschiedenen Mischungen bestimmt zu werden; das geschah wie folgt:

a) Die Gesamtdrucke π_1 der Mischungen wurden durch graphische Interpolation der von Konowalow[1]) tabellierten Werte gewonnen. Die Daten dieses Forschers mussten deshalb herangezogen werden, weil andere für die hier verwendeten Temperaturen (um 25° C) nicht zur Verfügung standen; sie können angesichts der guten Übereinstimmung mit den Daten von Ferguson und Funell[2]) bei 39·90° C und anderer Autoren[3]) als befriedigend betrachtet werden, zumal auch die Endergebnisse von den kleinen Abweichungen nicht wesentlich beeinflusst werden, da der Dampfdruckfaktor im Zähler und Nenner in gleicher Weise auftritt.

b) Um den Grad der Übersättigung zu berechnen, muss π_2 bekannt sein. Hier war keine direkte Ablesung von graphischen Darstellungen wie im Falle von π_1 möglich. Vielmehr wurde jetzt die Neigung der Dampfdruckkurven von Methylalkohol und Wasser als Ausgangsbasis zur Berechnung benutzt. Konowalow hat festgestellt, dass bei der Auftragung des Dampfdruckes gegen die Gewichtsprozente, abgesehen von einem flachen Wendepunkt angenähert eine Gerade entsteht; dieser Wendepunkt tritt nur bei höheren Temperaturen deutlich hervor. Bei dem Vergleich jener Werte mit denen von Bredig und Bayer[3]) sind wir zu dem Schluss gekommen, dass die Dampfdruckkurven unterhalb 20° C sicher durch gerade Linien dargestellt werden können. Demgemäss fanden wir die Isothermen bei verschiedenen Temperaturen, indem wir die Punkte, die die Dampfdrucke von

[1]) Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34. 1881. [2]) J. B. Ferguson und W. S. Funell, Z. physikal. Ch. **33**, 1. 1929. [3]) Vgl. die Untersuchungen von Vrevskii, Z. physikal. Ch. **83**, 551. 1913. Bredig und Bayer, Z. physikal. Ch. **130**, 1. 1927.

reinem Wasser bzw. reinem Alkohol darstellten, durch gerade Linien verbanden. Hieraus ergaben sich dann die gewünschten Dampfdrucke.

c) Γ erhielten wir durch eine Erweiterung der Formel von POWELL[1]) von binären auf ternäre Mischungen:

$$\Gamma - 1 = \frac{1}{\left[\frac{1}{\Gamma_1 - 1} \cdot \frac{p_1}{P}\right]\left[\frac{1}{\Gamma_2 - 1} \cdot \frac{p_2}{P}\right]\left[\frac{1}{\Gamma_3 - 1} \cdot \frac{p_3}{P}\right]}; \tag{4}$$

darin bedeuten Γ_1, Γ_2, Γ_3 die Verhältnisse der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck zu denen bei konstantem Volumen für Luft, Wasserdampf und Methylalkoholdampf; P den Gesamtdruck und p_1, p_2, p_3 die Partialdrucke jener drei Stoffe.

Für Temperaturen unterhalb 39·76° C[2]) waren keine Angaben über die Partialdrucke der verschiedenen Mischungen von Wasser und Methylalkohol zu finden. Daher mussten sie aus den Gesamtdrucken bei den Messtemperaturen berechnet werden. Die hierzu erforderlichen Beziehungen wurden 1. thermodynamisch, 2. aus den allgemeinen Eigenschaften von Flüssigkeiten und 3. aus den Gesetzen der idealen Gase abgeleitet.

Die grundlegende Beziehung ist die Gleichung von DUHEM-MARGULES[3]):

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln p_2} = \frac{d \ln x}{d \ln (1-x)} = \frac{-(1-x)}{x}, \tag{5}$$

wo p_1, p_2 die Partialdrucke, x und $1-x$ die Molbrüche der beiden Komponenten bedeuten; MARGULES[4]) hat gezeigt, dass diese Gleichung integriert werden kann, wenn $p_1 = P_0^{(1)} x^a$ und $p_2 = P_0^{(2)} (1-x)^a$ gesetzt wird, wo $P_0^{(1)}$, $P_0^{(2)}$ die Dampfdrucke der reinen Komponenten sind und a eine Konstante ist. Man sieht leicht ein, dass es in den meisten Fällen erforderlich sein wird, auf spezielle Integationsmethoden zurückzugreifen. Wir verwendeten hierzu das von LEWIS und MURPHREE[5]) angegebene Schema (schrittweise Integration).

Fig. 1 zeigt die so gefundene Beziehung zwischen den Zusammensetzungen der flüssigen und dampfförmigen Phasen der Alkohol–Wasser-Gemische bei 0° und 25° C.

---

[1]) POWELL, Pr. Roy. Soc. (A) **119**, 553. 1928. [2]) BREDIG und BAYER, loc. cit. [3]) DUHEM-MARGULES, Ann. de l'Ecole norm. supér. **3**, **4**, 9. 1887. Z. physikal. Ch. **35**, 483. 1900. [4]) MARGULES, Ber. Wien. Akad. (2), **103**, 1243. 1895. [5]) W. K. LEWIS und E. V. MURPHREE, J. Am. chem. Soc. **46**, 1. 1924.

3. Apparatur und Versuchsmaterial.

Die Apparatur war im wesentlichen dieselbe wie von ANDERSON und FROEMKE angegeben (loc. cit.). Der einzige Unterschied bestand in der Verwendung einer kleineren Kondensationskammer — eine Änderung, die sich aber als bedeutungslos erwies, wie wir durch nachträgliche Regenpunktbestimmungen mit reinem Wasserdampf feststellten. WILSON (loc. cit.) hat ebenfalls gezeigt, dass der Regenpunkt nicht merklich von der Grösse jener Kammer abhängt.

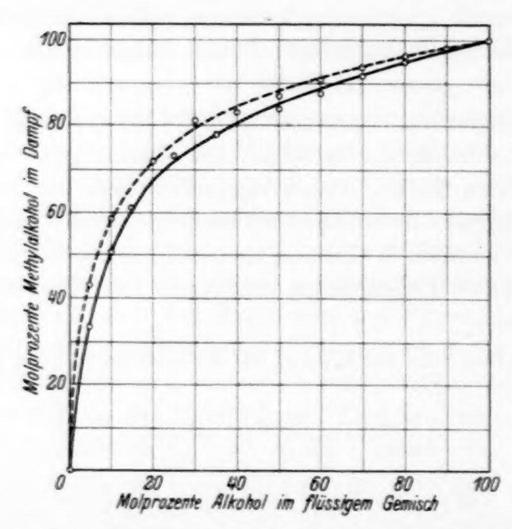


Fig. 1. Die Zusammensetzungen der flüssigen und dampfförmigen Phasen von Methylalkohol—Wasser-Gemischen bei 0° C (- - - -) und 25° C (——).

Wasser: Destilliertes Wasser wurde über Alkalipermanganat durch einen Zinnkondensator nochmals destilliert und nur die mittlere Fraktion benutzt.

Methylalkohol: Nach einem Vergleich der verschiedenen in der Literatur angegebenen Reinigungsmethoden kamen wir zu der Überzeugung, dass die Entwässerung mittels metallischen Natriums das beste Resultat liefern würde; wir behandelten daher Eastmans „wasser- und acetonfreien" Methylalkohol[1]) in dieser Weise. Der Sdp. der mittleren Fraktion (bei 760 mm *Hg*) wurde bei 64·7° C gefunden, während die ursprüngliche Probe bei 65·6 bis 65·8° C siedete. Für das spez. Ge-

[1]) Eastman Kodak Co. Rochester, New York.

wicht des Alkohols fanden wir 0·7960 bei 15° C; die Reduktion auf diese Temperatur führten wir mit folgender Formel aus[1]):

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3),$$

wobei $\alpha = 1{\cdot}1856 \cdot 10^{-3}$, $\beta = 1{\cdot}5649 \cdot 10^{-6}$ und $\gamma = 0{\cdot}9111 \cdot 10^{-8}$ ist. Doroshevskii und Rozdestvenskii[2]) gaben für dieselbe Temperatur den Wert 0·79577 an, der mit unserem gut übereinstimmt.

Die Methode zur Bestimmung des spez. Gewichts der Alkohol—Wasser-Gemische: Wir verwendeten stets ein Vakuum-Pyknometer, das durch ein ähnliches ausbalanziert wurde; die Gewichte waren vom U. S. Bureau of Standards geeicht.

Die Verfälschung der spez. Gewichts-Bestimmungen durch gelöste Luft konnten wir aus folgenden Gründen als unbedeutend annehmen: 1. Die Dichte des reinen Wassers wird durch Sättigung mit Luft zwischen 5° und 8° C nur um 0·000003 g/cm³ vermindert[3]); 2. die Dichte des Äthylalkohols wird bei 25° C durch die Sättigung mit Luft um 0·000083 g/cm³ vermindert[4]). Unter der Annahme, dass Methylalkohol die Luft in etwa dem gleichen Umfange löst wie Äthylalkohol, erkennt man, dass die vierte geltende Ziffer durch die Vernachlässigung dieses Faktors nicht beeinflusst wird. Hinzu kommt, dass infolge der Erwärmung der Flüssigkeit bei der Mischung der Komponenten ein Teil der gelösten Luft ausgetrieben und so die kleine Abweichung auf ein Minimum vermindert wird.

Bei allen Bestimmungen zogen wir die Tabellen der spez. Gewichte von Dittmar und Fawsitt heran[5]); ihre 15°-Werte stimmen gut mit denen von Doroshevskii und Rozdestvenskii (loc. cit.) überein; das ist die einzige Vergleichsmöglichkeit mit zuverlässigen Daten.

4. Experimenteller Teil.

Alle Regenpunkts- und Nebelpunkts-Bestimmungen wurden in der früher von Anderson und Froemke beschriebenen Weise durchgeführt (loc. cit.); Tabelle 1 und Fig. 2 und 3 zeigen unsere Ergebnisse. Die Zahl der Bestimmungen für jeden einzelnen Punkt ist hinreichend gross, um die Angabe von vier geltenden Ziffern in den Endwerten zu rechtfertigen. Die scheinbar widersprechenden Resultate wurden auf Grund von Chauvenets Kriterium abgewogen.

[1]) Smithsonian Tabl. Phys. Const. Nr. 7. [2]) Doroshevskii und Rozdestvenskii, J. C. T. **3**, 115. [3]) Int. Crit. Tabl. **3**, 26. [4]) Osborne, McKelvy und Bearce, N. S. Bur. Stand. Bl. **9**, Nr. 197, 408. [5]) Dittmar und Fawsitt, Int. Crit. Tabl. **3**, 115.

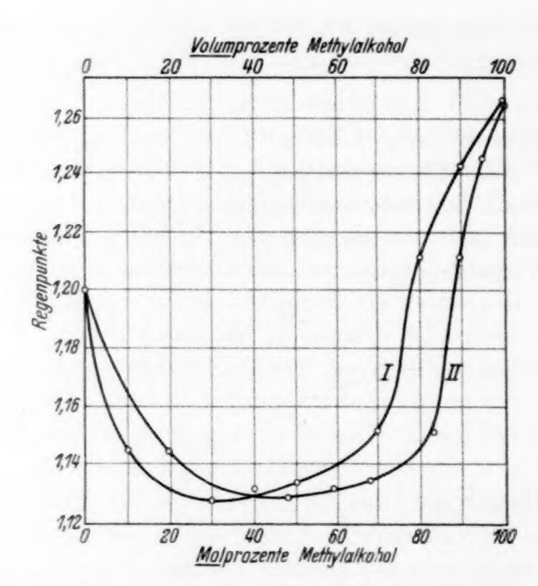


Fig. 2. Die Regenpunkte des Systems Methylalkohol—Wasser (vgl. Tabelle 1). Molprozente: Kurve I, Volumprozente: Kurve II.

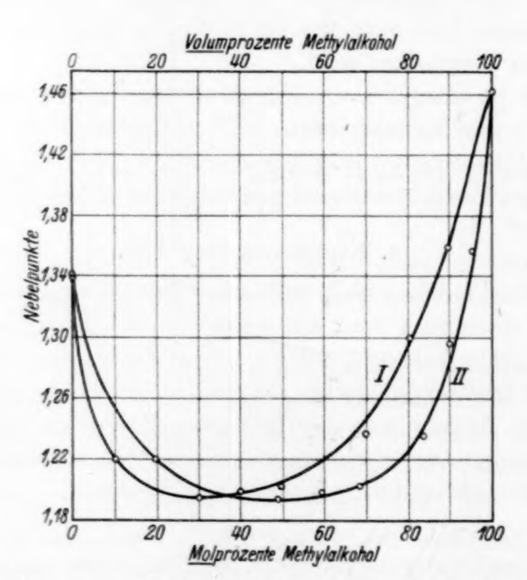


Fig. 3. Nebelpunkte des Systems Methylalkohol—Wasser (vgl. Tabelle 1). Molprozente Kurve I, Volumprozente Kurve II.

Tabelle 1. **Die Regenpunkte und Nebelpunkte von Methylalkohol + Wasser-Gemischen.**

Alkoholkonzentration in Gewichtsproz.	Molproz.	Volumenproz.	T_1	Regenpunkt	T_2	Übersättigung	Nebelpunkt	T_2	Übersättigung
0	0	0·	298·1	1·2006 ± 0·0007[1]	277·1	3·0	1·339 ± 0·001	265·3	6·6
16·72	10·03	19·93	298·1	1·144 ± 0·001	282·9	2·1	1·220 ± 0·002	275·8	2·9
43·24	29·99	48·89	298·1	1·127 ± 0·001	284·9	1·8	1·194 ± 0·001	278·8	2·3
53·80	39·60	59·38	298·1	1·132 ± 0·001	284·7	1·8	1.199 ± 0·001	278·7	2·3
63·43	49·26	68·47	298·1	1·133 ± 0·001	284·6	1·7	1.203 ± 0·003	278·5	2·2
80·43	69·80	83·77	298·1	1·151 ± 0·001	283·4	1·8	1·235 ± 0·002	276·1	2·5
87·80	80·25	90·06	298·1	1·212 ± 0·001	278·2	2·3	1·296 ± 0·002	271·5	2·6
94·13	89·75	95·37	298·1	1·243 ± 0·002	276·3	2·5	1·357 ± 0·001	267·9	3·8
100·00	100·00	100·00	298·1	1·266 ± 0·002	274·5	2·7	1·461 ± 0·005	260·9	5·4

5. Diskussion der Ergebnisse.

a) Die Veränderlichkeit der Regen- und Nebelpunkte.

Aus Tabelle 1 und den Fig. 2 und 3 erkennt man, dass sowohl der Regenpunkt als auch der Nebelpunkt jeder Komponente schon durch den Zusatz einer Spur der anderen Komponente stark herabgesetzt wird. Die grösste Herabsetzung entsteht bei einer Alkoholkonzentration von etwa 30 Molproz. In dem Bereiche von 30 bis 70 Molproz. ändern sich beide Punkte nur wenig mit der Konzentration. Bei einem Vergleich mit Fig. 1 sieht man, dass die Dampfphase, die mit jenem 30% Flüssigkeitsgemisch im Gleichgewicht steht, etwa 75 Molproz. Alkohol enthält.

Da die Regen- und Nebelpunkte komplexer Systeme, wie erwähnt, bisher nicht von anderer Seite untersucht worden sind, so fehlt es an einer geeigneten Vergleichsmöglichkeit im Bereiche der Mischungen. Jedoch existieren Angaben für die Extremfälle der reinen Komponenten. Diese Daten sind von Anderson und Froemke in der ersten Arbeit (loc. cit.) zusammengestellt worden; sie und die obigen Ergebnisse zeigen, dass unsere Werte für den Regenpunkt (erste Arbeite) und den Nebelpunkt (diese Arbeit) in nichtionisierter Luft beträchtlich verschieden sind von den Werten anderer Forscher. Donnan[2]) ist der einzige Experimentator, der über die Kondensationspunkte von Methylalkohol in nichtionisierter Luft berichtet hat; er gibt für den

[1]) Dieser Wert ist das Mittel aus 52 Bestimmungen (Anderson und Froemke), während die anderen Werte jeweils auf 10 bis 20 Messungen beruhen. [2]) F. G. Donnan, Phil. Mag. (6) 3, 305. 1902.

Regenpunkt 1·29 und für den Nebelpunkt 1·42, während wir 1·266 bzw. 1·461 fanden. Indessen kann in DONNANS Werte nicht viel Vertrauen gesetzt werden, da er selbst offen bemerkt, dass die Bezeichnung „Nebelpunkt" bei organischen Dämpfen irreführend sei, während wir in der Lage waren, mit Methylalkohol einen ebenso dichten Nebel zu erzeugen wie mit Wasserdampf.

b) Beschreibung der Kondensate.

Die aus den Dämpfen der reinen Flüssigkeiten, besonders des Methylalkohols, gebildeten Nebel zeigten eine deutliche körnige Struktur. Im Gegensatz hierzu muss betont werden, dass die Kondensate der verschiedenen Mischungen aus typischen Nebeln bestanden. Der Übergang vom Regen zum Nebel mit zunehmender Expansion war im Falle der Mischungen sehr scharf, im Gegensatz zu dem allmählichen Übergang bei den Dämpfen der reinen Komponenten. Beim Wasserdampf zeigte der Nebel eine gröbere Struktur als beim Alkoholdampf. Demgemäss lassen sich die Werte für die Nebelpunkte reiner Flüssigkeiten nicht in so enge Grenzen einschliessen wie diejenigen für Mischungen.

c) Übersättigung und Kondensation.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass das Minimum der Übersättigung nicht mit den niedrigsten Werten der Regenpunkte und Nebelpunkte zusammenfällt. Indessen ändert sich der Übersättigungsgrad in dem Bereiche von 30 bis 70 Molproz Alkohol nur wenig. Dieser scheinbare Widerspruch kann teilweise durch die Tatsache erklärt werden, dass das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Mischungen etwas fehlerhaft sein können. Infolge der Unzulänglichkeit der in der Literatur vorhandenen Daten musste bei Methylalkohol das für die Temperatur 77° C, anstatt für die Versuchstemperatur angegebene Verhältnis verwendet werden[1]). Im Falle des Wasserdampfes wird ein kleiner Fehler im Werte von Γ nicht merklich sein, da der Dampfdruck des Wassers im Vergleich zum Atmosphärendruck relativ klein ist. Das trifft aber nicht auf die Mischungen mit Methylalkohol zu, da dieser einen relativ hohen Dampfdruck besitzt. Ausserdem ist es fraglich, ob ein solcher Dampf bei der Abkühlung den Gesetzen der idealen Gase folgt. Zwar hat SHAW[2]) experimentell gezeigt, dass sich der Wasserdampf in der Luft bei Zimmertemperatur wie ein ideales Gas verhält; aber es gibt

[1]) DIXON und GREENWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **105**, 199. 1924. [2]) SHAW, Phil. Trans. (A) **83**. 1888.

keinen Anhaltspunkt dafür, dass dieser günstige Umstand auch für die von uns verwendeten Mischungen gilt.

Donnan (loc. cit.) hat es auf Grund seiner Versuche ernstlich in Frage gestellt, ob es ratsam sei, den Übersättigungswerten organischer Dämpfe sehr viel Bedeutung beizumessen. Seine Bedenken gründen sich auf die übliche Annahme, dass die idealen Gasgesetze im ganzen Bereiche der Temperaturänderungen gültig seien, die bei der adiabatischen Expansion des Dampfes auftreten. Jede Abweichung vom idealen Verhalten muss aber bei der genauen Berechnung des Übersättigungsgrades berücksichtigt werden. Daher können diese Werte solange, bis das Verhalten der Dämpfe besser erforscht ist und zuverlässige Werte der spezifischen Wärmen solcher Gemische bei gewöhnlichen Messtemperaturen zur Verfügung stehen, nicht als die wichtigsten Faktoren bei adiabatischen Expansionsversuchen angenommen werden.

Angesichts dieser Umstände sehen wir uns zu der Folgerung veranlasst, dass die Werte für die Regenpunkte und Nebelpunkte eine zuverlässigere Grundlage für physikalische und chemische Interpretationen der hier in Rede stehenden Erscheinungen liefern als die Übersättigungsgrade.

d) Vergleich der Kondensationsdaten mit der Beweglichkeit und Volumenkontraktion.

Ein Blick auf die Regenpunkt- und Nebelpunktkurven (Fig. 2 und 3) zeigt deren frappante Ähnlichkeit mit der aus Binghams[1]) Daten konstruierten Beweglichkeitskurve und mit der Volumenkontraktionskurve (Fig. 4[2]), S. 314).

e) Verwendung von gemischten Kondensaten.

Da die Dämpfe jener Mischungen so leicht kondensieren, möchten wir ihre mögliche Verwendung auf einem Gebiete in Erwägung geben, das z. B. von L. Meitner[3]) und anderen bearbeitet wird. Diese Autorin suchte geeignete Flüssigkeiten zur Verwendung in der Kondensationskammer bei radioaktiven Messungen; ihre Einwände gegen gewisse Substanzen wegen deren unerwünschten Expansionswerten könnten sehr wahrscheinlich durch die Wahl passender Flüssigkeitsgemische beseitigt werden.

---

1) Bingham, White, Thomas und Cadwell, Z. physikal. Ch. **83**, 641. 1913.
2) Aus den spezifischen Gewichtstabellen von Doroshevskii und Rozdestvenskii berechnet (Int. Crit. Tabl. **3**, 115). 3) L. Meitner, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 717. 1928.

6. Theorie der Kondensation.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergibt sich, dass Mischungen der Dämpfe von Methylalkohol und Wasser bei der adiabatischen Expansion viel leichter kondensieren als der Dampf jeder reinen Flüssigkeit. Wir wollen nun versuchen, eine mögliche Erklärung hierfür zu geben.

Wenn ein Dampf in staubfreier Luft mittels einer adiabatischen Expansion zur Kondensation gebracht wird, so dienen beim Regenpunkte[1]) die negativen Ionen, beim Nebelpunkte dagegen Molekül-

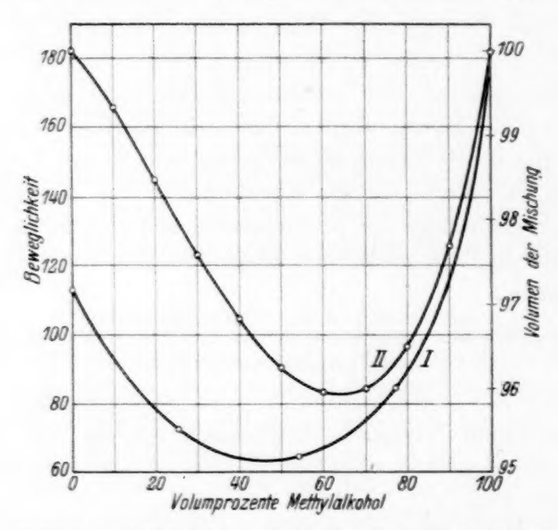


Fig. 4. Beweglichkeit und Volumkontraktion des Systems Methylalkohol—Wasser.

aggregate[2]) als Kerne. Es ist nun nicht unvernünftig anzunehmen, dass die vorhandenen Komplexmoleküle durch die „Koaleszenz" der Alkohol- und Wassermoleküle entstehen; denn sonst könnte unmöglich die Kondensation des Gemisches unterhalb des Regenpunktes des leichter kondensierbaren Dampfes (in diesem Falle des Wasserdampfes) eintreten. Die Konzentration des Wasserdampfes wird sicher durch den anwesenden Alkoholdampf vermindert; aber dieser Umstand würde, wenn er allein wirksam wäre, den Regenpunkt erhöhen; es muss also noch ein anderer Einfluss vorhanden sein. Nach unserer Meinung stützen diese Überlegungen die „Koaleszenztheorie" der

---

[1]) C. T. R. Wilson, loc. cit. [2]) L. Andrèn, loc. cit.

Tröpfchenbildung; diese Tröpfchen können nicht aus Molekülaggregaten der einen oder der anderen reinen Komponente, sondern nur aus Molekülen beider Komponenten bestehen.

Da der zur Kondensation erforderliche Expansionsgrad bei einer molaren Alkoholkonzentration von 75% in der Dampfphase ein Minimum besitzt, so muss eine derartige Konzentration offenbar für die Bildung eines Kondensats am günstigsten sein; sie entspricht dem Verhältnis von 3 Molen Alkohol zu 1 Mol Wasser.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Regenpunkte und Nebelpunkte von Wasser, Methylalkohol und deren Mischungen bestimmt.

2. Die Kondensationskurven erwiesen sich als analog den Kurven, die die Beweglichkeit und Volumenkontraktion als Funktion der Alkoholkonzentration im Gemisch darstellen.

3. Am leichtesten kondensiert der Dampf, der 3 Mole Methylalkohol pro 1 Mol Wasser enthält.

4. Eine mögliche Erklärung der leichten Kondensierbarkeit der Gemische von Methylalkohol- und Wasserdampf wird in Form der „Koaleszenztheorie" vorgeschlagen.

Am Schluss möchten wir Herrn Dr. G. A. Abott, dem Abteilungsvorstand für Chemie an der Universität von Nord-Dakota, Grand Forks, für seine freundliche Mitarbeit bei den vorliegenden Untersuchungen unseren Dank aussprechen.

Staatsuniversität von North-Dakota, U. S. A., Juni 1933.

Nachtrag zu der Arbeit „Über die Grösse elektrolytisch entwickelter Gasblasen"[1].

Von

B. Kabanow und A. Frumkin.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 33.)

Quantitative Bestimmung der Grösse der Gasblasen aus dem Randwinkel.

In einer soeben erschienenen Arbeit betrachtet WARK[2]) im Zusammenhange mit dem Flotationsproblem die Bedingungen des Haftens einer Gasblase an einer festen Oberfläche. Die Gleichgewichtsbedingung, welche er aufstellt, deckt sich inhaltlich mit den Gleichungen (2) und (3) unserer Arbeit. Darüber hinaus berechnet aber WARK

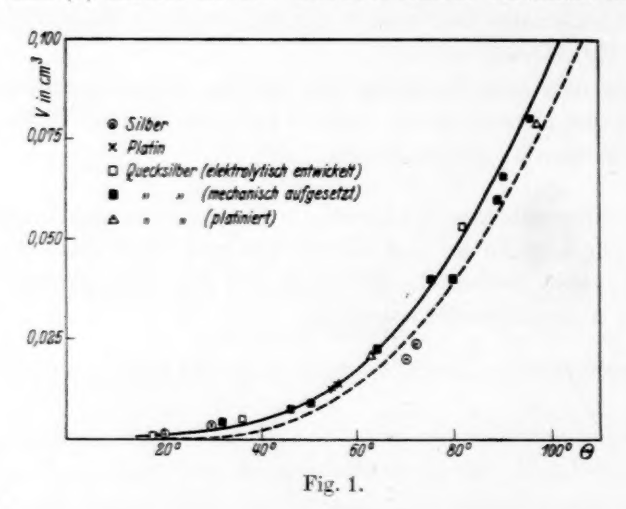


Fig. 1.

an Hand der Tabellen von BASHFORTH und ADAMS[3]), welche durch schrittweise Integration die Gestalt der kapillaren Rotationsfläche bekanntlich ermittelt haben, die maximale Grösse der Blasen, die bei gegebenem Randwinkel noch haften können. Die Resultate der Berechnungen von WARK sind in Fig. 1 wiedergegeben. Die ausgezogene

---

[1]) B. KABANOW u. A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 433. 1933. [2]) WARK, Journ. physic. chem. **37**, 623. 1933. [3]) BASHFORTH und ADAMS, Capillary Action, Cambridge 1883.

Kurve gibt den noch überhaupt möglichen oberen Grenzwert des Blasenvolumens an, die untere gestrichelte Kurve das maximale Volumen der nach WARK stabilen Blasen. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Blasen instabil werden, wenn auf der Meridiankurve der Blase ein Wendepunkt auftritt. Auf derselben Figur sind die von uns ermittelten Volumina der elektrolytisch entwickelten Blasen vor dem Abreissen aufgetragen (nach Tabelle 1 unserer Arbeit). Wie ersichtlich, liegen die meisten Punkte der oberen Kurve von WARK recht nahe. Die Blasen erreichen also nahezu die maximale Grösse, welche von der Gleichung der kapillaren Rotationsfläche zugelassen wird, und übertreffen die Grenze, welche nach WARK den stabilen Zuständen entspricht. Dass die Stabilitätsbedingung von WARK in unserem Falle nicht zutrifft, ist übrigens auch aus den in unserer Arbeit angeführten Photographien klar, welche das Auftreten von Wendepunkten auf den Meridiankurven deutlich zeigen. Nur die mit Silber erhaltenen Punkte liegen zum Teil etwas unterhalb der gestrichelten Kurve, was wohl mit der schlechten Beweglichkeit der Blasen in diesem Falle zusammenhängt, welche die Ausbildung einer normalen Basis beim Wachsen der Blase verhindert.

Die Übereinstimmung zwischen den von uns beobachteten Werten und den Resultaten der Berechnung von WARK zeigt endgültig, dass die Grösse der elektrolytisch entwickelten Gasblasen nur durch die Wirkung der Kapillarkräfte und der Schwerkraft bestimmt wird.

Bücherschau.

Ternäre Systeme. Elementare Einführung in die Theorie der Dreistofflegierungen von G. Masing. Mit 166 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig. Preis kart. M. 9.60.

Eine eingehendere elementare Einführung in die Theorie der Dreistoffsysteme fehlte bisher in der Literatur. Das Buch von Masing entspricht also einem vorhandenen Bedürfnis. Die Aufgabe ist in sehr vollkommener Weise gelöst worden.

Im einzelnen ist zu begrüssen, dass die Darstellung mit der Erörterung des Phasengesetzes begonnen wird. Die Möglichkeiten der Diagrammgestaltung sind insbesondere bei den Dreistoffsystemen so gross, dass auch der Anfänger lernen muss, mit Hilfe des Phasengesetzes sich die einzelnen möglichen Fälle selbst zu konstruieren, im anderen Falle wird er nie zu einer Beherrschung des Gebietes kommen.

Von einer Besprechung der Untersuchungsmethodik ist abgesehen worden. Hinsichtlich der experimentellen Verfahren ist dieser Verzicht ohne weiteres möglich. Dem Hauptzweck des Buches würde es aber vielleicht dienen, wenn bei den einzelnen Systemen erörtert würde, was aus den Aussagen der Zustandsdiagramme wird, wenn die Gleichgewichte sich nicht einstellen. Dies gehört zur gedanklichen Methodik und ist für die eigene praktische Arbeit des Lesers und die Anwendbarkeit der Diagramme von grundsätzlicher Bedeutung.

Bei einer Neuauflage des Buches wäre es vielleicht gut, der perspektivischen Ansichten von Räumen nicht als Aussenansichten von Vollkörpern zu zeichnen, lehrreicher sind wohl Durchsichten, die den inneren Aufbau dieser Räume besser erkennen lassen. Das Buch kann zur Anschaffung sehr empfohlen werden, denn es ist ein ausgezeichnetes Hilfsmittel für Lehrende und Lernende. *F. Sauerwald.*

Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie, herausgegeben von A. Hay, weitergeführt von M. v. Rohr. Band V. W. Meidinger, Die theoretischen Grundlagen der photographischen Prozesse. 513 Seiten und 300 Abbildungen. Wien 1932. Preis geb. M. 59.80.

Dieser Band des in der Zwischenzeit abgeschlossenen Handbuches ist für den Physikalischen Chemiker der wichtigste. In ihm werden nach einer kurzen historischen Einleitung die Theorie des Negativverfahrens mit Bromsilbergelatine (342 Seiten), die Grundlagen der Positivprozesse (115 Seiten) und der Reproduktionstechnik (20 Seiten) ausführlich besprochen. Die Darstellung weicht von der von Lüppo-Cramer im grossen Ederschen Handbuch gewählten insofern ab, als in diesem Werk das grosse Material hauptsächlich vom phänomenologischen Standpunkt aus behandelt wird, während Meidinger sehr weitgehend die physikalische Theorie der Erscheinungen diskutiert. Beide Werke ergänzen sich daher in sehr glücklicher Weise.

Die Arbeitshypothesen zur Durchforschung der vielseitigen Probleme weichen in den verschiedenen an der Theorie des photographischen Prozesses interessierten Laboratorien weitgehend voneinander ab. Dies rechtfertigt die sehr gründliche Berichterstattung über die Arbeiten mit grossen Tabellen und zahlreichen Diagrammen und erübrigt in vielen Fällen das Zurückgreifen auf die Originalliteratur. So liegt in dem Werk z. B. eine praktisch lückenlose Zusammenstellung der regen

experimentellen und theoretischen Tätigkeit des wissenschaftlichen Laboratoriums der Agfa vor. Auch die Arbeiten des anderen Zentrums der photographischen Forschung, der Eastman-Kodak-Company und anderer Laboratorien werden eingehend beschrieben.

Der Eindruck des Buches ist ein ähnlicher, wie er sich für die Physikalische Chemie zur Zeit des Erscheinens des grossen Lehrbuches von WILHELM OSTWALD ergab: Wir erkennen, dass sich auf einem jungen Arbeitsgebiet eine sehr intensive Forschertätigkeit entwickelt, die von den verschiedensten Seiten die Probleme angreift, und hierdurch wirkt das Werk ausserordentlich anregend. Das einzige, womit sich Referent nicht ganz einverstanden erklären kann, ist die etwas einseitige Festlegung des Autors auf eine bestimmte theoretische Richtung. Man hätte gewünscht, dass diese Einstellung in einem kurzen Vorwort präzisiert worden wäre. Dadurch wäre der grosse Wert des Werkes noch weiter gestiegen, und es hätte zu einem ausführlichen Lehrbuch auch für solche Leser werden können, die sich noch nicht selbst auf wissenschaftlich photographischem Gebiet betätigt haben.

Sehr glücklich ist das Verzeichnis der Namen im Register, das gleichzeitig die Zitate der Quellen enthält. So bleiben die Anmerkungen im Text für sachliche Hinweise reserviert. Die Ausstattung ist, wie die der anderen Bände des Handbuches, sehr schön. *F. Weigert.*

Moderne Physik. Sieben Vorträge über Materie und Strahlung. Von MAX BORN. Ausgearbeitet von F. SAUTER. 272 Seiten. Julius Springer, Berlin 1933. Preis brosch. M. 18.—, geb. M. 19.50.

Im Frühjahr 1932 hielt MAX BORN auf Veranlassung des Ausseninstitutes der Technischen Hochschule Berlin und des Elektrotechnischen Vereins eine Reihe von Vorträgen über die Probleme und Ergebnisse der modernen Atomphysik, die von F. SAUTER mitgeschrieben und, im engen Einvernehmen mit dem Vortragenden, zur Buchform ausgearbeitet wurden.

Das kleine Werk, das so entstanden ist und das mit den mathematischen Anhängen nicht mehr als 272 Seiten umfasst, wird von allen, die mit Interesse die schnelle und erstaunliche Entwicklung der Atomphysik in den letzten drei Jahrzehnten verfolgt haben, freudigst begrüsst werden. Man darf ohne Übertreibung sagen, dass hier ein Meisterwerk geschaffen ist, dessen Lektüre nicht nur den Elektrotechnikern, vor denen die Vorträge gehalten wurden, sondern allen Physikern, Chemikern und Mathematikern — seien es Studierende, Fortgeschrittene oder fertige Fachmänner — aufs wärmste empfohlen werden kann. Wie hier schwierige und tiefe Fragen der modernen Quantenmechanik mit durchsichtiger Klarheit und Anschaulichkeit behandelt werden und, durch die souveraine Stoffbeherrschung, überall der mathematische Ballast auf ein Minimum reduziert wird, das ist für den aufmerksamen Leser ein hoher Genuss! Über den reichen Inhalt sei folgendes mitgeteilt:

Nachdem in den beiden einführenden Vorträgen die Grundbegriffe der kinetischen Gastheorie und die Eigenschaften der elektrischen Elementarteilchen behandelt worden sind, führt die dritte Vorlesung schon zu einem der Hauptprobleme: dem Dualismus Welle—Korpuskel beim Licht und der Materie, der in der HEISENBERG-BOHRschen Auffassung (Komplementarität, Unschärferelationen) seine Lösung findet. Die beiden folgenden Vorlesungen geben einen prächtigen Überblick über

die Entwicklung der Theorie des Atombaues und der Linienspektren. Vom BOHRschen Atommodell ausgehend, gelangt man über die PLANCK-SOMMERFELDsche Quantelung der mehrfach-periodischen Bewegungen (Feinstruktur des *H*-Atoms, Richtungsquantelung, Röntgenspektren) zur Matrizen- und Wellenmechanik, deren Leistungsfähigkeit besonders in den Anhängen XII bis XVII an mehreren Beispielen (Oszillator, *H*-Atom, Auswahlregeln) klargelegt wird. Der fünfte Vortrag führt den Elektronenspin und das PAULI-Prinzip ein und schafft so die Grundlage zur Behandlung der feineren Fragen: der Komplexstruktur der Spektrallinien, der anomalen ZEEMAN-Effekte, der exakten Theorie des Wasserstoffatoms und der Röntgenspektren, des Heliumproblems, des STERN-GERLACH-Effektes und vor allem des Aufbaues des periodischen Systems. Erst nachdem so die Quantentheorie des Atoms zum Abschluss gebracht ist, folgt nun, im sechsten Vortrag, entgegen der historischen Entwicklung, die Statistik der Quantenphänomene, die ja bekanntlich mit der Ableitung des Strahlungsgesetzes durch PLANCK und der Theorie der Atomwärme (EINSTEIN, DEBYE, BORN-KÁRMÁN) in Wirklichkeit den Anfang der merkwürdigen Epoche bildete. Die beiden auf dem Boden der Quantenmechanik erwachsenen neuen Formen der Statistik finden natürlich hier eine sorgfältige Darstellung: die BOSE-EINSTEIN-Statistik der Lichtquanten (mit EINSTEINS Theorie der Gasentartung) und die auf dem PAULI-Prinzip fussende FERMI-DIRACsche Statistik mit ihren Anwendungen auf die Elektronentheorie der Metalle (Glühelektronen, Paramagnetismus der Alkalimetalle). Die letzte Vorlesung bringt die Probleme des Molekülbaues, naturgemäss nur einen Abriss des heute schon fast unübersehbaren Gebietes, der aber mit bewundernswerter Kunst das Wesentliche erfasst. Besonders ausführlich ist die Messung der Molekülkonstanten (in der Nr. 44) behandelt. Die Theorie der chemischen Bindung, speziell die heteropolare Ionenbindung (KOSSEL, BORN), die Valenzbindung (LONDON, HEITLER) und die Theorie der VAN DER WAALSschen Kräfte, bildet den Schluss des höchst lesenswerten Buches. *F. Reiche.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Arbeit von G. BABOROVSKÝ und A. WAGNER

„Die elektrolytische Wasserüberführung in *NaJ*-Lösungen“

Z. physikal. Ch. (A) **163**, 122ff. 1933 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 127 ist in Tabelle 3 für Ξ zu lesen:

	7·44	8·19	7·80	7·34
statt	0·744	0·819	0·780	0·734.

In Tabelle 4:

Ξ			statt Ξ		
Anode	Kathode	Mittel	Anode	Kathode	Mittel
7·44	8·19	7·80	0·744	0·819	0·780
7·80	7·34	7·57	0·780	0·734	0·757
7·62	7·77	**7·70**	0·762	0·777	**0·770**

In gleicher Weise ist Ξ in der letzten Zeile der Tabelle auf S. 128 zu ändern. In dieser Tabelle ist ferner in der dritten Zeile 1·0 mol. *KJ* statt 0·1 mol. *KJ* zu setzen.

Auf S. 132, Zeile 5 ist richtig zu lesen $\Xi = 7{\cdot}70$ Mol H_2O.